

SÉRIE A, N° 1884

N° D'ORDRE :

2751

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERTRAND GOLDSCHMIDT

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU FRACTIONNEMENT PAR CRISTALLISATION
MIXTE A L'AIDE DES RADIOÉLÉMENTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

- 9 JUIN 1939

MM. DEBIERNE,..... *Président.*

MAUGUIN..... } *Examineurs.*

M^{me} JOLIO-CURIE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1884

N° D'ORDRE :

2751

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERTRAND GOLDSCHMIDT

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU FRACTIONNEMENT PAR CRISTALLISATION
MIXTE A L'AIDE DES RADIOÉLÉMENTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

MM. DEBIERNE,..... *Président.*

MAUGUIN..... } *Examineurs.*

M^{me} JOLIO-CURIE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LERESGUE.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.
	BLAISE.	G. BERTRAND.	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSE.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DEBIERNE

Hommage respectueux et reconnaissant.

ÉTUDE DU FRACTIONNEMENT PAR CRISTALLISATION MIXTE A L'AIDE DES RADIOÉLÉMENTS

Par BERTRAND GOLDSCHMIDT

Ingénieur E. P. C. I.,

Assistant à la Faculté des Sciences.

INTRODUCTION

La notion de cristal mixte a joué un rôle fondamental dans la définition de l'espèce chimique, ainsi que dans l'établissement des parentés et par suite de la valence et du poids atomique des éléments, car la syncristallisation isomorphe est un des caractères les plus importants de l'analogie chimique.

Certains éléments chimiques, comme les terres rares, sont suffisamment semblables pour que tous leurs sels soient syncristallisables ; la séparation de ces éléments entre eux est alors un problème délicat, que l'on peut résoudre à l'aide de cristallisations successives, en raison du fractionnement qui accompagne la formation du cristal mixte, à partir de la phase liquide lui donnant naissance.

L'utilisation des corps radioactifs permet l'étude des cristaux mixtes, dans le cas limite où l'un des composants de l'édifice est en quantité excessivement faible par rapport à l'autre, à l'état de traces échappant aux méthodes habituelles de la microanalyse ; car si ce composant est un sel de radio-élément, on a un système dont la composition peut être

facilement déterminée par les méthodes radioactives. La connaissance des conditions de formation des sels mixtes dans ce cas particulier présente de multiples intérêts.

Ainsi, l'étude des réactions d'entraînement par syncrystallisation, est un des moyens d'obtenir des renseignements sur les propriétés chimiques de radioéléments pour lesquels on ne connaît pas d'isotope inactif, et dont on ne dispose que de quantités impondérables; car, sous certaines réserves, il existe une probabilité d'isomorphisme du corps entraîneur de formule connue et du composant entraîné de propriétés et de formules inconnues.

Par ailleurs, le problème pratique de l'extraction à partir des minerais, des corps radioactifs naturels ou de tout autre élément présent à l'état de traces, fait appel dans bien des cas, à la cristallisation mixte, d'une part, dans l'entraînement du corps à isoler au moyen d'un élément chimiquement voisin, d'autre part, dans les processus de fractionnement nécessaires à la séparation du corps entraîné et de son support. Il est intéressant, connaissant les propriétés du corps à isoler, soit directement, soit par extrapolation en raison de sa place dans la classification périodique, de chercher à prévoir les propriétés des sels mixtes formés avec l'entraîneur, et ainsi de connaître les sels les plus aptes à retirer l'élément rare du minerai et les sels les plus faciles à fractionner pour la séparation ultérieure du corps cherché et de son entraîneur.

L'étude qui va suivre se rapporte à la formation, à partir de solutions aqueuses, de sels mixtes à anion commun et où l'un des cations est radioactif et en très faible concentration. Un assez grand nombre de travaux ont déjà été effectués sur des cas particuliers d'isomorphisme de sels de radioéléments et d'éléments inactifs voisins. Il m'a paru intéressant de combler quelques lacunes, de préciser certains points et surtout de coordonner l'ensemble des données relatives au fractionnement des sels mixtes dans ce cas

limite où l'un des composants est en quantité excessivement faible, afin de rattacher les résultats obtenus au cadre des connaissances générales actuelles sur le fractionnement par cristallisation mixte.

Réalisées sur les sels mixtes que donne le radium, avec les principaux sels des éléments alcalinoterreux et du plomb, les recherches que nous allons passer en revue ont été conduites en vue surtout d'étudier le *coefficient de fractionnement*, grandeur qui caractérise la différence de comportement des deux ions substituables au cours de la formation de l'édifice mixte.

Une première partie de ce travail est consacrée à la définition précise et aux conditions de mesure de ce coefficient de fractionnement, ce dernier étant déduit de la comparaison des compositions du cristal mixte et de la solution qui lui donne naissance.

L'objet de la seconde partie est relatif à la détermination des divers facteurs dont dépend le coefficient de fractionnement d'un sel mixte déterminé.

Enfin dans une troisième partie, les valeurs du coefficient sont étudiées pour divers sels mixtes en relation avec la structure et la solubilité de leurs composants, ainsi qu'en relation avec la parenté chimique de leurs éléments substituables.

Ces recherches ont été exécutées en partie à l'Ecole de Physique et de Chimie, et en partie au Laboratoire Curie de l'Institut du radium, sous la direction de M. Debierne que je prie bien de vouloir trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude, pour l'appui et les conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie aussi très vivement Mme Joliot-Curie, pour le bienveillant intérêt qu'elle a pris à mes expériences.

Je tiens, enfin, à exprimer tout particulièrement ma reconnaissance à MM. Guillot et Haïssinsky, qui m'ont souvent si amicalement aidé au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

DÉFINITION ET MESURE DU COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT

I. — LES CRISTAUX MIXTES IONIQUES

Deux corps sont syncristallisables, c'est-à-dire susceptibles de donner des cristaux mixtes, quand ils sont capables de concourir, soit en toutes proportions, soit entre certaines limites, mais toujours en proportions variables, à la formation d'un cristal unique en apparence homogène.

La syncristallisation est un des trois caractères de l'isomorphisme ; deux corps étant considérés comme isomorphes quand ils sont à la fois : 1° pourvus de propriétés cristallographiques très voisines ; 2° syncristallisables ; 3° de constitution chimique analogue. On a admis longtemps, que les deux premiers caractères réunis, entraînaient nécessairement le troisième ; on sait aujourd'hui qu'il n'en est pas toujours ainsi et que ces trois caractères d'analogie, qui le plus souvent coexistent, peuvent se manifester séparément.

Conditions de la syncristallisation. — La présente étude se rapporte aux cristaux mixtes ioniques, formés par syncristallisation de sels possédant un ion commun.

Nous rappellerons brièvement, qu'à la lumière de nos connaissances actuelles et en particulier à la suite des renseignements apportés par l'étude des structures aux rayons X, on admet que pour de tels édifices mixtes la substitution d'un ion à un autre de même charge électrique n'est possible que si les deux ions ont des dimensions voisines, ainsi que des polarisabilités semblables.

D'après de nombreuses données expérimentales, V. M. Goldschmidt (1) a conclu que d'une façon générale, on peut s'attendre à ce que deux ions de même charge électrique (c'est-à-dire de même valence), puissent se remplacer dans un édifice cristallin, tant que leurs rayons diffèrent l'un de l'autre de moins de 15 o/o du plus petit rayon. Plus les rayons sont voisins, plus la tendance à syncristalliser est grande; c'est en particulier le cas des métaux des terres rares, où les rayons des ions trivalents sont compris entre environ 1,0 Å et 1,1 Å pour les huit éléments yttriques.

Si l'on dépasse cette limite de 15 o/o, il peut y avoir encore parfois des cas de syncristallisation, mais ceux-ci sont plus rares et moins parfaits, le mélange des deux corps ne se faisant plus en toutes proportions; les espèces pures cristallisent alors sous des structures différentes, il y a isodimorphisme. Tel est le cas des ions calcium et magnésium, dont les rayons respectifs sont voisins de 1,0 Å et 0,7 Å, dans leurs carbonates; on peut obtenir des cristaux mixtes de calcite contenant jusqu'à 2 o/o de CO_3Mg , des cristaux mixtes de magnésite contenant jusqu'à 3 o/o de CO_3Ca , et dans l'intervalle, un sel double, la dolomie $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$.

La grandeur relative des deux ions substituables n'est pas seule à intervenir dans la syncristallisation, les propriétés de polarisabilité de ces ions, en relation avec leur structure électronique, jouent aussi un rôle important. Ainsi les sels de cadmium et de calcium syncristallisent rarement, bien que les ions Cd^{++} et Ca^{++} aient la même valence et des rayons ioniques presque égaux; cela tient à ce que la structure électronique de ces ions et, par suite, leur déformabilité dans les champs électriques sont différentes, l'ion calcium possédant 8 électrons dans la couche externe, tandis que l'ion cadmium en a 18.

Fractionnement par cristallisation mixte. — La substitution d'un ion à un autre un peu différent se traduit par des modifications dans les propriétés physiques du cristal

mixte, qui sont à peu près celles que l'on calcule par la moyenne des propriétés des deux composants, et varient, dans le cas général, d'une façon continue et graduelle depuis les propriétés d'un des corps purs, jusqu'à celles de l'autre.

La caractéristique principale du processus de cristallisation mixte à partir d'une phase liquide est le fractionnement d'un des constituants par rapport à l'autre, qui se manifeste au cours de la construction de l'édifice mixte; la phase cristalline formée a une composition différente de celle qui s'exprime par le rapport de ses constituants dans la phase liquide. Ainsi, dans le cas particulier de sels mixtes possédant un ion commun, le rapport des concentrations des deux ions susceptibles de se remplacer n'est pas conservé dans le passage de la solution au cristal.

De nombreux travaux ont été effectués à la fin du siècle dernier, par Roozeboom et son école, pour déterminer les rapports existant entre la composition du cristal mixte et la composition de la solution qui lui donne naissance. Ces recherches ont été poursuivies sous l'influence de l'hypothèse de Vant'Hoff, en supposant que le cristal mixte est une véritable « solution solide » résultant de la dissolution d'un des corps dans l'autre, et le fractionnement qui accompagne la syncristallisation était alors considéré comme analogue au partage d'une substance entre deux phases liquides.

Or, la diffusion, qui est un caractère fondamental de l'état liquide, et qui répartit d'une façon homogène une substance dissoute au sein d'un solvant, fait presque totalement défaut dans la matière cristallisée. Il en résulte que l'hypothèse de la solution solide ne peut pas être à la base d'une représentation exacte du phénomène de syncristallisation.

Du point de vue cristallographique, on ignore donc comment peuvent exactement s'agencer entre eux les deux ions substituables, qui n'ont qu'à peu près même forme et même dimension; on constate seulement qu'ils peuvent s'associer en un édifice stable, de même que l'on constate la stabilité

d'un mur construit avec des briques légèrement différentes, sans savoir pour cela comment elles sont placées les unes par rapport aux autres.

Quoi qu'il en soit, il semble légitime, d'après les vues actuelles sur la formation des phases, de se faire l'image suivante de l'édification du cristal mixte : quand l'un des ions substituables se présente au voisinage du cristal en voie de formation, il existe, pour cet ion, une certaine probabilité de fixation définitive sur la surface cristalline ; cette probabilité de fixation n'est pas la même pour l'autre ion, dont l'analogie avec le premier rend possible la substitution.

Bien que les deux espèces de briques légèrement différentes soient susceptibles de contribuer à la construction de l'édifice stable, tout se passe comme si une de celles-ci était pourtant favorisée ; et c'est la différence de comportement des deux ions, au cours de la formation du cristal, qui détermine le fractionnement.

Si donc la ressemblance des deux ions substituables conditionne les possibilités d'existence et de stabilité du cristal mixte, c'est la différence d'individualité de ces deux ions qui se manifeste dans le fractionnement qui accompagne la syncristallisation.

Comparer le comportement des deux ions au cours de la cristallisation mixte, définir et étudier la grandeur qui caractérise leur fractionnement, est l'objet principal de ce travail.

II. — RECHERCHES ANTÉRIEURES SUR LES SELS DE BARYUM-RADIUM. LOIS DE RÉPARTITIONS PROPOSÉES

L'intérêt de l'étude du fractionnement par cristallisation mixte, dans le cas limite d'un composant radioactif, réside dans le fait que les méthodes radioactives permettent de doser des radioéléments, et ainsi de suivre leur syncristallisation, à des concentrations si faibles, que leur présence est

sans influence appréciable sur les propriétés physico-chimiques des deux phases entre lesquelles ils se répartissent.

La plupart des travaux antérieurs réalisés dans ce sens se rapportent aux cristaux mixtes des sels de baryum-radium ; ces deux métaux alcalinoterreux peuvent très facilement se remplacer pour donner des sels mixtes, car leurs ions, bivalents, possèdent des structures électroniques analogues et des rayons voisins d'environ $1,4 \text{ \AA}$ et $1,5 \text{ \AA}$.

Ces recherches se doublent d'un intérêt pratique en relation avec l'isolement du radium à partir du minerai. En effet, l'extrême dilution du radium dans les minéraux est la cause des difficultés que l'on rencontre lors du traitement industriel. Pour éviter la dissémination du radioélément au cours des opérations, on ajoute, après la mise en solution, de notables quantités de baryum, élément chimique le plus voisin du radium, qui joue le rôle d'entraîneur ; on effectue alors la suite des opérations d'extraction, à la fin desquelles on isole le baryum, qui retient avec lui tout le radium.

La grande ressemblance du radium et du baryum, qui est ainsi un avantage au cours de l'extraction du métal rare, devient par la suite un obstacle à la séparation de ces deux éléments ; et il faut recourir à des processus de cristallisation ou de précipitation fractionnées pour concentrer le radium et obtenir ses sels purs ; ces procédés furent utilisés dès le début de la radioactivité.

Nombreux sont les sels de radium étudiés jusqu'ici, tous donnent des cristaux mixtes avec les sels de baryum correspondant ; les recherches faites ont montré l'impossibilité d'une séparation directe et ont indiqué quels étaient les sels les plus faciles à fractionner.

Les expériences ont permis aussi d'étudier la répartition du radium à l'intérieur des cristaux mixtes. Deux modes principaux de distribution peuvent être réalisés expérimentalement : dans l'un, la répartition du radium n'est pas uni-

forme et semble régie par une formule dite « formule logarithmique » proposée par Doerner et Hoskins ; dans l'autre, la phase cristalline paraît homogène et le radium se répartit suivant la règle simple de partage de Berthelot-Nernst.

Ces deux possibilités pour interpréter le phénomène de cristallisation fractionnée semblaient indiquer un désaccord surprenant, à la suite duquel de nombreuses discussions eurent lieu entre les différents auteurs. A l'heure actuelle, après une série de mises au point, la question s'est éclaircie ; si les formules proposées sont différentes, cela tient au fait que les processus de cristallisation considérés le sont aussi.

Règle de Doerner et Hoskins. — La diffusion n'étant pas appréciable au sein de la matière cristallisée, les couches externes du cristal forment un véritable écran entre l'intérieur et l'eau-mère ; on peut alors considérer qu'au cours de la formation du mixte il n'y a équilibre, à chaque instant, qu'entre la surface cristalline et la solution en contact.

Dans ces conditions, à mesure que la cristallisation se poursuit régulièrement, par exemple par évaporation lente d'une solution, le fractionnement se manifeste par une variation continue de composition de l'eau-mère, qui donne alors naissance à un cristal hétérogène formé de couches successives d'activité croissante (ou décroissante), d'après la formule suivante établie théoriquement par Doerner et Hoskins (2).

Ces auteurs supposent que chaque nouvelle couche de sel de baryum cristallisé se charge en radium par une réaction d'échange avec la solution. Le rapport radium/baryum de la surface cristalline en formation est alors à chaque instant proportionnel au rapport des concentrations de ces deux composants dans la solution en contact.

Soient a et b les quantités de radium et de baryum contenues dans la solution initiale ; si à un moment donné les quantités x et y de ces corps ont été cristallisées, l'équilibre

de la solution de composition $a - x$ et $b - y$ avec la surface cristalline s'exprime par :

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a-x}{b-y}$$

où λ est une constante; en intégrant de 0 à x pour x et de 0 à y pour y , on obtient :

$$\text{Log } \frac{a}{a-x} = \lambda \text{ Log } \frac{b}{b-y}.$$

La constante λ est le coefficient de répartition; elle dépend du sel étudié, et sa valeur est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \text{Log } \frac{\text{quantité de radium en solut. init.}}{\text{quantité de radium en solut. fin.}} \\ = \lambda \text{ Log } \frac{\text{quantité de baryum en solut. init.}}{\text{quantité de baryum en solut. fin.}} \end{aligned}$$

Si $\lambda > 1$, le radium se concentre dans les cristaux, l'équation montre que la concentration est maximum au début de la cristallisation et que les couches cristallines formées ensuite sont de moins en moins riches en radium.

Si $\lambda < 1$, l'inverse a lieu, le cristal s'appauvrit en radium par rapport à la solution et les couches externes du cristal sont les plus riches en radium.

Doerner et Hoskins (2), et plus récemment Mme Marquès (3), ont montré que cette formule expliquait un grand nombre de leurs expériences, sur les cristallisations de chlorure et de bromure et les précipitations de sulfate de baryum radifère.

Règle de Berthelot-Nernst. — La formule précédente suppose que la diffusion du radium au sein du cristal est nulle; si cette diffusion était possible, ce qui conduirait à une solution solide idéale, la répartition du radium serait homogène dans le cristal mixte, et la distribution obéirait à la règle simple de partage de Berthelot-Nernst, qui exprime

que la teneur en radium du baryum radifère de la phase cristalline est proportionnelle à la teneur de la solution finale. En reprenant les mêmes symboles :

$$\frac{x}{y} = \mu \frac{a - x}{b - y}.$$

La constante μ caractéristique de cette formule est égale au rapport des teneurs en radium du baryum radifère du cristal et de la solution finale.

Henderson et Kracek (4), puis Chlopin (5) et son école, et enfin Mumbrauer (6), ont trouvé que cette formule s'appliquait à toute une série d'expériences chaque fois que la surface d'équilibre cristal-solution est très grande. Leurs résultats semblaient à première vue correspondre au cas d'une diffusion suffisante pour rendre la phase cristalline homogène.

Or, les moyens d'investigation de la radioactivité permettent de montrer l'absence de la diffusion dans le cristal mixte, les expériences précédentes doivent donc s'expliquer par l'intervention d'un autre facteur, qui joue le rôle de la diffusion défailante.

Ce facteur existe : c'est la recristallisation. En effet, considérons en détail le processus de cristallisation réalisé par Chlopin : la solution légèrement sursaturée est fortement agitée pendant plusieurs heures, la phase solide se compose alors de petits cristaux très fins, dont la teneur en radium est proportionnelle à la teneur de l'eau-mère finale. Chaque petit cristal, soit par suite de très faibles écarts locaux de température ou de concentration, soit par suite de l'inégalité de la vitesse de cristallisation en ses différents points, peut partiellement se dissoudre et recristalliser plusieurs fois durant l'opération. Cette recristallisation rend ainsi la phase solide homogène et tout entière en équilibre avec l'eau-mère finale.

Les expériences de Chlopin conduisent alors à des valeurs

constantes du coefficient μ de la loi de Berthelot-Nersnt, tandis que λ est variable suivant la fraction du sel cristallisé (fig. 1).

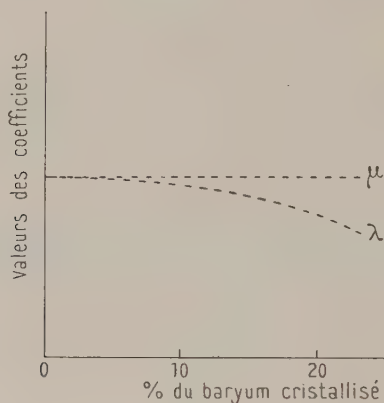


Fig. 1.

Au contraire, dans le cas de l'évaporation lente de la solution, la recristallisation est impossible en raison de la gros-

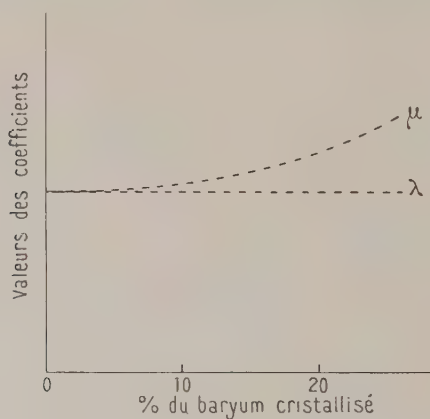


Fig. 2.

seur des cristaux formés; la formule de Doerner et Hoskine s'applique alors, et c'est λ qui est constant et μ qui varie (fig. 2).

La plus ou moins grande possibilité de recristallisation intervient dans les autres processus de recristallisation, pour les rapprocher plus ou moins des deux règles précédentes (Käding, Mumbrauer et Riehl (7)).

Ainsi, pour une solution fortement sursaturée, une agitation violente, suivie d'une séparation rapide de la phase cristalline de son eau-mère, donne des cristaux qui, malgré leur finesse, n'ont pas le temps de recristalliser, le phénomène

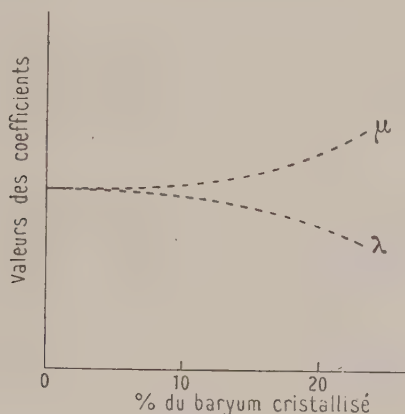


Fig. 3.

suit la règle de Doerner et Hoskins; si, au contraire, la désaturation se fait sans agitation en quelques jours, Chlopin pense que la recristallisation peut s'effectuer et, en effet, la répartition suit la règle de Berthelot-Nernst.

Bien souvent, les conditions pratiques de cristallisation sont moins bien définies : le degré de sursaturation, la vitesse de formation et la grosseur des grains interviennent, et l'on se trouve dans un domaine intermédiaire entre ceux des deux lois et les calculs des valeurs de λ et de μ , à partir des données expérimentales, montrent alors que ni l'un ni l'autre de ces coefficients n'est constant (fig. 3).

III. — DÉFINITION DU COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT

Il résulte de ce qui précède, que les travaux antérieurs se sont surtout rapportés à l'étude pratique du fractionnement par syncrystallisation, en vue de prévoir la composition des cristaux mixtes formés dans une opération donnée ; la définition et la mesure expérimentale du coefficient de partage n'ont alors, comme nous l'avons vu, un sens précis que si le processus de cristallisation est déterminé.

Mais il ne faut pas perdre de vue que le phénomène élémentaire de syncrystallisation, « intégré » différemment suivant le mode de cristallisation, reste le même dans tous les cas.

Le but poursuivi ici est précisément l'étude de ce phénomène élémentaire ; cette étude nécessite la définition d'une grandeur caractéristique de la différence de comportement des deux ions substituables, au moment de la formation du cristal mixte, grandeur qui doit pouvoir être déduite du rapport de composition existant entre la solution et le cristal en voie de formation, indépendamment du mode de cristallisation envisagé.

Les deux règles précédentes et les formules qui leur correspondent, expriment les influences différentes de la composition de l'eau-mère sur le cristal, l'eau-mère intervient par la variation de sa composition tout au long de la cristallisation, dans la formule de Doener et Hoskins, et seulement par son état final dans la formule de Berthelot-Nernst. Si, au contraire, la composition de l'eau-mère reste constante durant la cristallisation, les deux formules deviennent identiques et nous sommes ramenés au phénomène élémentaire d'équilibre.

La constance de composition de la solution peut être réalisée, si les quantités de baryum et de radium présentes dans

le cristal sont négligeables devant les quantités restées en solution : l'équation de Doerner et Hoskins :

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a-x}{b-y}$$

devient alors :

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a}{b}$$

qui intégré donne :

$$\frac{x}{y} = \lambda \frac{a}{b} ;$$

de même l'équation de Berthelot-Nersnt :

$$\frac{x}{y} = \mu \frac{a-x}{b-y} \quad \text{devient :} \quad \frac{x}{y} = \mu \frac{a}{b} .$$

Les deux équations sont alors les mêmes et les coefficients λ et μ sont égaux. Ce résultat se voit d'ailleurs graphiquement sur les figures (1, 2 et 3) précédentes, où les valeurs expérimentales de λ et μ sont confondues au début des courbes et ne diffèrent que pour des quantités croissantes de baryum cristallisé.

Nous pouvons ainsi définir *sans ambiguïté* la constante du phénomène de syncristallisation, caractéristique de l'équilibre de la surface cristalline en voie de formation et de son eau-mère. J'ai employé pour cette constante la dénomination de *coefficient de fractionnement*, de façon à rappeler la différence de comportement des deux ions substituables au cours de la cristallisation mixte, de préférence aux termes coefficient de partage, coefficient de répartition et coefficient de distribution, qui sont employés par les divers auteurs ; ces dénominations s'inspirent plutôt du concept de solution solide et semblent caractériser le partage du microcomposant entre deux solutions.

Le coefficient de fractionnement est égal au rapport de la teneur $\frac{\text{radium}}{\text{baryum}}$ dans le cristal à la teneur constante

radium
baryum dans la solution, cette constante étant obtenue en ne faisant cristalliser qu'une quantité suffisamment faible du sel.

Il n'est plus alors nécessaire de préciser s'il s'agit de la solution, au début, en cours, ou à la fin de l'opération, celle-ci restant pratiquement inchangée, ni non plus d'indiquer le mode de cristallisation, à condition que l'agitation de la solution soit suffisante pour que la surface cristalline croisse effectivement dans une eau-mère de composition constante.

Soit D ce coefficient, il est défini par :

$$D = \left(\frac{Ra}{Ba} \right)_{\text{cristal}} : \left(\frac{Ra}{Ba} \right)_{\text{solution}}.$$

Cas général. — Nous n'avons fait intervenir à aucun moment le fait que l'un des deux sels syncristallisables était en quantité excessivement faible par rapport à l'autre; la définition précédente subsiste donc dans le cas général.

Soient ainsi deux sels syncristallisables possédant un ion commun et dont les deux ions susceptibles de se remplacer sont A et B. La courbe de cristallisation mixte est représentée d'habitude dans un diagramme, où sont portées respectivement en abscisses et en ordonnées, les compositions exprimées en centièmes, de la solution et du cristal (fig. 4).

Considérons un point P quelconque de la courbe, correspondant à l'équilibre d'une solution, contenant pour 100 ions A et B : a de A et b de B, avec un cristal de composition a' et b' .

Nous définirons ici encore le coefficient de fractionnement de A par rapport à B au point P, comme le quotient des rapports des concentrations des ions substituables A et B dans le cristal et dans la solution, quand la fraction de sel cristallisé est assez petite, pour laisser la composition de la solution pratiquement inchangée.

Nous désignerons cette grandeur par la notation $(D_{A/B})_P$:

$$(D_{A/B})_P = \frac{a'}{b'} : \frac{a}{b} = \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta$$

α et β étant les angles faits avec les axes par les droites joignant le point P, correspondant à l'équilibre considéré, aux deux extrémités de la courbe, ces extrémités représentant les deux composants purs.

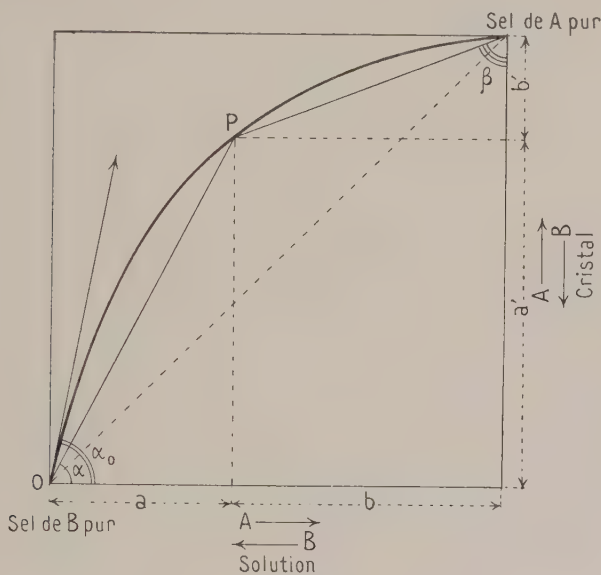


Fig. 4.

Il découle de la définition, que le coefficient de fractionnement de B par rapport à A, au point P, est l'inverse du coefficient de A par rapport à B en ce point :

$$(D_{A/B})_P = \frac{1}{(D_{B/A})_P}.$$

Le coefficient ainsi défini correspond au seul équilibre représenté par le point P ; il en résulte que sa valeur peut

varier en chaque point de la courbe. Revenons maintenant au cas envisagé au début de cet exposé, où l'un des ions, A par exemple, est présent en très petite quantité par rapport à l'autre B; le point P représentatif de l'équilibre, se rapproche alors sur la courbe, du point O, correspondant au corps B pur; l'angle β devient voisin de 45° , $\text{tg } \beta \rightarrow 1$; pendant que l'angle α tend vers α_0 , angle que fait avec l'axe des solutions, la tangente à la courbe de cristallisation mixte, au point correspondant au macrocomposant pur.

Si donc la courbe de fractionnement est continue à l'origine (existence de la tangente), le coefficient de fractionnement au voisinage de ce point tend vers une limite déterminée :

$$(D_{A/B})_A \rightarrow \varepsilon \rightarrow \text{tg } \alpha_0.$$

Nous voyons ainsi que dans la syncrystallisation de deux sels, si l'un de ces sels est excessivement dilué, le coefficient qui régit son fractionnement a une valeur déterminée indépendante de sa concentration. Ce résultat implique la continuité du phénomène de fractionnement par cristallisation mixte, pour le cas limite d'un composant à l'état de traces; nous aurons l'occasion d'y revenir au cours de ce travail.

Nous limitant par la suite à l'étude du fractionnement seulement dans ce cas limite, nous désignerons pour simplifier (sauf indication contraire) par coefficient de fractionnement de A par rapport à B, que nous représenterons par $D_{A/B}$, la constante caractéristique du fractionnement de traces de A en présence de B ⁽¹⁾.

(¹) Dans cette notation simplifiée, le coefficient de A par rapport à B, $D_{A/B}$, n'est pas l'inverse de celui de B par rapport à A, $D_{B/A}$; car ce sont en réalité $(D_{A/B})_A = \varepsilon$ et $(D_{B/A})_B = \varepsilon$ qui ne correspondent pas au même point de la courbe de syncrystallisation, mais aux deux extrémités de celle-ci.

IV. — CONDITIONS OPTIMA DE MESURE DU COEFFICIENT
DE FRACTIONNEMENT. CAS DU CHLORATE DE BARYUM-RADIUM

J'ai cherché à définir et à réaliser les conditions expérimentales, pour obtenir la meilleure précision possible sur la mesure du coefficient. Deux points ont principalement retenu mon attention : d'une part, effectuer la cristallisation dans des conditions strictement définies, les plus voisines de l'équilibre ; d'autre part, déterminer, avec exactitude, la concentration du microcomposant dans les deux phases.

Nous avons vu que dans le mode de cristallisation indiqué par Chlopin (5), l'équilibre entre la phase solide et la solution est effectivement atteint grâce aux recristallisations multiples. Il m'a semblé que la finesse des cristaux, indispensable dans ce cas, peut être un inconvénient au moment de la séparation des deux phases ; la difficulté d'un essorage rapide et complet pouvant nécessiter une correction d'eau-mère et, par suite entraîner une cause d'imprécision dans l'évaluation de la teneur en microcomposant de la phase solide. Par contre la réalisation de la cristallisation dans une eau-mère de composition constante présente l'avantage de ne limiter en rien la grosseur des cristaux réalisables, et impose seulement une limite supérieure à la fraction cristallisable du sel dissous.

Les règles suivantes ont alors été observées pour toutes les cristallisations effectuées au cours de ce travail.

Le volume de la solution saturée doit être suffisamment grand pour que la formation de la quantité de cristaux nécessaires au dosage du microcomposant ne change pas sensiblement la composition de la phase liquide du début à la fin de l'opération.

La solution doit être à peine sursaturée à la température à laquelle se fait la cristallisation, et ainsi l'introduction dans une telle eau-mère d'un germe cristallin donne lentement

naissance à un seul cristal. La formation d'un cristal unique présente l'avantage de faciliter la séparation et l'essorage de la phase solide. Quand l'opération est terminée, le cristal est retiré de la solution à la pince et séché rapidement.

Le brassage de la solution se fait au moyen d'un agitateur muni d'un joint à huile de vaseline, de façon à éviter toute évaporation. L'agitation de la solution doit être suffisante, pour que le cristal ne reste jamais complètement immobile au fond du flacon à expériences, et qu'il évolue lentement au contact de régions constamment renouvelées de l'eau-mère.

La constance de la température est obtenue en plongeant le récipient où s'effectue la cristallisation dans un thermostat permettant de maintenir la température constante dans l'intervalle de 20° à 80° , avec une précision d'environ $1/10^{\circ}$ à 20° et $1/3^{\circ}$ à 80° .

Un thermorégulateur bilame à toluène permet, au moyen d'un contact or-platine, l'ouverture ou la fermeture d'un circuit commandant par l'intermédiaire d'un relai électromagnétique le chauffage par résistances électriques de la masse d'eau. L'égalisation de température des 60 litres d'eau du thermostat est réalisée au moyen d'un brassage à air comprimé qui sert aussi au refroidissement. Une couche d'huile de vaseline à la surface du bain permet d'éviter en partie l'évaporation (importante au-dessus de 50°) et protège un peu contre les échanges calorifiques avec l'air ambiant.

Préparation du chlorate de baryum-radium. — Dans cette première série d'expériences, le sel étudié est le chlorate de baryum, cristallisant avec une molécule d'eau, il forme de beaux prismes monocliniques qui ont l'avantage d'être très durs; en effet, l'agitation peut, dans le cas de cristaux peu résistants, casser ceux-ci et donner des éclats servant de germes, la cristallisation devient alors trop rapide et l'essorage des cristaux petits et multiples qui forment la phase solide est plus délicat.

Les opérations ont porté sur une solution d'environ 200 g. de chlorate de baryum-radium contenant 1 mg. de radium.

Le milligramme de radium utilisé se trouvait initialement mélangé à 1 g. de bromure de baryum. Avant d'effectuer la transformation en chlorate, on élimine au préalable (dans l'intérêt des mesures ultérieures) les dérivés du radium qui constituent le dépôt actif à évolution lente ; à cet effet le bromure de baryum radifère est dissous dans l'eau, on ajoute à la solution quelques gouttes d'une solution ferrique et on précipite à chaud, par l'ammoniaque décarbonatée, l'hydroxyde de fer qui entraîne le radium D, le radium E et le polonium. Dans le filtrat, on ajoute à l'ébullition du carbonate d'ammoniaque, qui précipite le carbonate de baryum-radium. Ce carbonate filtré et lavé est dissous dans la quantité exacte d'acide chlorique.

Le chlorate de radium ainsi préparé est ajouté à la solution de 200 g. de chlorate de baryum. La teneur en radium du baryum radifère obtenu est facile à calculer et correspond à un rapport du nombre d'atomes de radium, au nombre d'atomes de baryum, voisin de 10^{-5} .

Dosage du radium. — Dans le travail antérieur sur les sels de baryum-radium, réalisé dans ce laboratoire par Mme Marquès (3), les nombreux dosages de radium avaient été effectués par la méthode d'émanation, cette méthode a l'inconvénient d'être délicate et fastidieuse. J'ai trouvé préférable (n'ayant pas à connaître la valeur absolue de la quantité de radium, mais seulement à comparer des teneurs entre elles) de mesurer le rayonnement β du dépôt actif émis par le sel en couche épaisse. Ce dosage, plus commode et aussi précis que le précédent, présente de plus l'intérêt, comme nous le verrons par la suite, de pouvoir être commun aux divers isotopes du radium (4).

(4) Le dosage par la méthode d'émanation ne peut s'appliquer avec précision à l'actinium X et au thorium X, en raison des vies relativement courtes de l'actinon et du thoron.

Pour utiliser cette méthode, il est nécessaire d'amener le chlorate de baryum-radium dissous à l'état de sel sec finement pulvérisé; pour cela, j'ai d'abord essayé de précipiter le sel dans la solution concentrée, par addition d'acétone, mais cette opération présenta l'inconvénient de fractionner un peu le radium, de telle sorte que le chlorate précipité par l'acétone était 1 à 2 o/o plus actif que le sel en solution.

Ce procédé fut donc abandonné, et, par la suite, j'ai préféré transformer la prise d'essai du sel actif dissous en carbonate de baryum par précipitation à chaud en solution ammoniacale, à l'aide de carbonate d'ammoniaque en excès. Il n'y a pas fractionnement appréciable du radium en ce cas; en effet, si l'on dissout le carbonate actif dans un acide, précipite à nouveau par le carbonate d'ammoniaque et répète plusieurs fois cette opération, l'activité des carbonates successifs reste sensiblement constante.

En vue de la mesure, 200 mg. du carbonate actif sont placés au fond d'une cuvette en laiton de 2 cm. de diamètre et de 1 mm. de profondeur. L'absorption des rayons β par la matière est dans ces conditions déjà importante; l'activité de la préparation n'est plus alors proportionnelle au poids de la matière et par suite moins sensible à une variation de celui-ci; d'où une élimination des causes d'erreur, dues à la pesée de la matière et à la non-uniformité d'épaisseur de la couche.

Pour éviter toute perte d'émanation, les cuvettes étaient scellées par des feuilles minces d'aluminium d'épaisseur constante de 3/100 mm., collées au baume de Canada. La cuvette ainsi remplie et scellée est placée à une distance pouvant varier, suivant l'activité, de 0 à 20 cm. d'une petite chambre à ionisation β reliée à un électromètre Compton. Le courant d'ionisation produit est compensé et mesuré au moyen d'un quartz piézoélectrique à lame très épaisse, de constante égale à 1/10 U. E. S. par kilogramme. Cet ensemble est près de cent fois plus sensible que les installations

courantes en usage au laboratoire Curie (Electromètre à quadrants Curie, lame de quartz de constante voisine de 10 U. E. S.).

L'équilibre du radium et de son dépôt actif, dans le sel solide obtenu, n'est atteint qu'au bout d'un mois environ ; pour éviter d'attendre ce laps de temps, les prises d'essai sont au préalable débarrassées des dérivés du radium, par addition de quelques gouttes d'une solution nitrique de fer, bismuth et plomb, et précipitation des hydroxydes par l'ammoniaque décarbonatée. Le carbonate de baryum-radium est alors préparé dans le filtrat et de suite disposé pour la mesure, l'heure de sa formation étant notée.

Pour comparer deux prises d'essai, il suffit de faire leur mesure après des intervalles de temps égaux, à partir de la préparation des carbonates, la même fraction du radon total ayant alors été formée dans les deux échantillons. Le coefficient de fractionnement cherché est égal au rapport des activités des prises d'essai du cristal et de la solution.

Marche d'une expérience. — Pour ces premières déterminations du coefficient de fractionnement, les cristallisations de chlorate de baryum-radium ont été effectuées à 30°.

Une première opération consiste à préparer une solution très légèrement sursaturée à cette température. A cet effet les 200 g. de sel radifère sont dissous à saturation à chaud dans une fiole tronconique d'un litre qui est plongée ensuite dans le thermostat à 30° ($\pm \frac{1}{10}$) ; une forte agitation est réalisée, la solution se désature ; après quelques heures, on filtre rapidement sur coton pour séparer le sel en excès, on obtient ainsi une solution saturée à la température de l'expérience. On ajoute alors au liquide 1 à 2 g. de chlorate de baryum, que l'on dissout en maintenant la solution quelque temps à chaud, de façon à éliminer tout germe cristallin. On porte ensuite à nouveau dans le thermostat, la solution ainsi

préparée est à peine sursaturée et va servir d'eau-mère initiale ; 1 cm^3 en est prélevé pour le dosage en radium (prise d'essai n° 1).

Dès que l'équilibre de température est réalisé, on ajoute un germe cristallin de chlorate de baryum de 1 à 2 mg. On ferme le flacon par un joint à huile de vaseline, qui permet le passage de l'agitateur ; ce dernier est constitué d'une tige

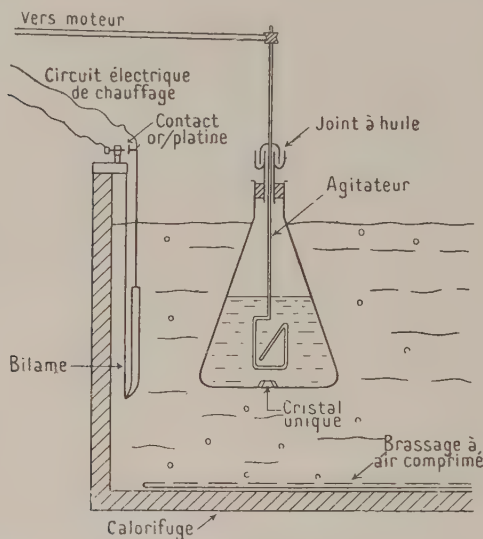


Fig. 5.

en verre dont la partie inférieure est courbée suivant les contours d'un rectangle (voir figure).

Le côté horizontal inférieur de ce rectangle est distant d'environ 1 cm. du fond du flacon, de façon à ce que le cristal puisse évoluer continuellement, sans risquer d'être brisé par choc contre l'agitateur.

Dans ces conditions le cristal se forme lentement dans une eau-mère constamment renouvelée ; au bout de 24 heures d'une agitation de 100 tours/min., le poids du cristal est

compris entre 0,25 et 0,75 g. Il est nécessaire d'attendre que la quantité de sel cristallisé soit suffisante pour le dosage du radium (soit 3,5 dg. de $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondant à 2 dg. de CO_3Ba); le cristal est alors retiré à l'aide d'une pince, séché et redissous dans l'eau (prise d'essai n° 2).

On prélève 1 cm³ de l'eau-mère finale (prise d'essai n° 3).

Les trois prises d'essai sont ensuite transformées, suivant le procédé indiqué plus haut, en carbonaté en vue du dosage en radium. On vérifie que (1) et (3), qui correspondent aux solutions initiales et finales, ont des activités égales; le quotient de l'activité de (2) par l'activité commune à (1) et (3) donne le coefficient cherché.

Notons qu'il est indispensable d'utiliser toujours la même verrerie pour les opérations de dosage, en vue d'éviter toute contamination susceptible d'être provoquée par des récipients ayant servi à des traitements de produits plus actifs.

Résultat des mesures. — Réalisées dans ces conditions, les expériences ont permis d'obtenir le coefficient de fractionnement avec une précision voisine de 3 o/oo.

Les valeurs des mesures pour le fractionnement du chlorate de baryum-radium à 30°, ont été les suivantes :

2,84	2,86	2,87	2,88	2,88	2,91
------	------	------	------	------	------

La valeur moyenne de ces six déterminations est :

$$D_{\text{Ra/Ba}} = 2,873 \pm 0,007$$

en calculant l'erreur moyenne par les méthodes habituelles.

Remarquons en passant que le chlorate de baryum se présente ainsi, au point de vue de l'enrichissement en radium, comme un peu moins favorable que le chlorure ($D = 3,5$ à 30°). Il ne présente donc pas d'intérêt pratique pour la concentration du radium, à partir du baryum radifère.

V. — REMPLACEMENT DU RADIUM PAR SES ISOTOPES
DANS LA DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT

La comparaison des propriétés physico-chimiques des isotopes d'un même élément a été rarement réalisée en raison des grandes difficultés qu'il y a à obtenir ceux-ci séparément.

En effet, les séparations n'ont été effectuées ou amorcées (par des moyens autres que le spectrographe de masse) que pour les isotopes d'éléments légers ; pour ceux-ci, les écarts entre les nombres de masse représentent une fraction notable du poids atomique de l'élément ; il en résulte des différences appréciables entre leurs propriétés, comme dans le cas de l'hydrogène et du deutérium. Par contre, pour les éléments lourds, la différence des nombres de masse des isotopes n'est plus qu'une faible fraction du poids atomique ; on peut donc s'attendre à ce que les propriétés soient excessivement voisines, aucune séparation n'ayant pu être encore réalisée.

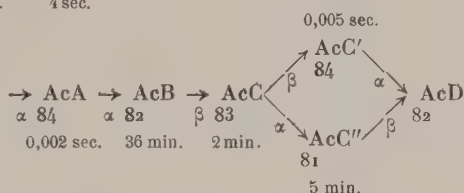
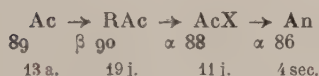
Il est toutefois possible d'isoler, à partir des familles radioactives naturelles, en raison de leurs filiations différentes, les divers isotopes de quelques éléments lourds ; engendrés par des radioéléments distincts, ces isotopes peuvent ainsi être obtenus séparément, mais la difficulté de les avoir à l'état pondéral limite beaucoup le nombre de grands susceptibles d'être mesurées ; seule l'égalité des propriétés électrochimiques a été vérifiée pour divers isotopes radioactifs (Hevesy et Paneth (8), Haïssinsky (9)).

Comme il semble impossible de fractionner le radium du mésathorium I par cristallisations successives d'un sel de baryum contenant ces deux isotopes (ce résultat est un des premiers faits qui ont conduit à la notion d'isotopie) on peut prévoir que le remplacement d'un élément par un isotope sera sans influence sur la valeur du coefficient de fractionnement. Il m'a paru intéressant de le vérifier par les mesures

du coefficient pour les divers isotopes d'un même élément, ce qui n'avait jamais été réalisé.

J'ai, dans cette intention, répété avec les isotopes du radium, les expériences précédentes sur le chlorate de baryum-radium. Parmi les 4 isotopes de nombre atomique 88 : radium $^{226}_{88}\text{Ra}$, mésothorium I $^{228}_{88}\text{Ra}$, thorium X $^{234}_{88}\text{Ra}$, et actinium X $^{223}_{88}\text{Ra}$, seul le mésothorium I n'a pu faire l'objet d'une détermination, étant donnée la difficulté de l'obtenir en quantité suffisante exempt de radium.

Préparation du chlorate d'actinium X. — L'actinium X et ses successeurs dérivent de l'actinium par la filiation suivante :



Je disposais d'un produit d'actinium ; 5 dg. d'oxyde de lanthane, contenant quelques centièmes de milligramme d'actinium, élément à partir duquel l'extraction de l'actinium X se fait de la façon suivante :

L'oxyde de lanthane actinifère est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué en présence de quelques décigrammes de sel de baryum ; on précipite à l'ébullition, par l'ammoniaque décarbonatée, l'hydroxyde de lanthane qui entraîne avec lui l'actinium et le radioactinium ; on filtre, l'actinium X passe avec le baryum dans le filtrat où on les précipite par le carbonate d'ammoniaque à chaud ; le carbonate de baryum et d'actinium X obtenu est dissout dans la quan-

tité nécessaire d'acide chlorique et le chlorate d'actinium X ainsi préparé est réuni pour l'expérience à la solution contenant 200 g. de chlorate de baryum.

Le poids total d'actinium X, contenu dans la solution mise en expérience, est évalué à l'aide de la mesure de l'ionisation totale produite dans un angle solide 2π , par les rayons α d'une fraction déterminée du produit en équilibre radioactif. Après avoir vérifié que la perte d'activité due au dégagement d'actinon par du carbonate de baryum-actinium X était négligeable par rapport à l'activité totale, j'ai utilisé, pour la mesure, une couche mince de carbonate (couche peu absorbante vis-à-vis des rayons α , 10 mg. répartis sur une surface de 30 cm²). Le produit étant à l'équilibre, l'ionisation due au rayonnement propre de l'actinium X est 4,7 fois plus petite que l'ionisation totale (ce coefficient étant obtenu à partir du nombre de paires d'ions produites par les particules α de l'actinium X et de ses dérivés), on en déduit le nombre de désintégrations par seconde, et par suite, en tenant compte de la constante radioactive et du poids atomique, on peut calculer la quantité exacte de cet élément contenue dans la couche mince ⁽¹⁾.

La quantité d'actinium X mise en jeu dans les expériences est comprise entre 10^{-8} et 10^{-7} g. Ce qui correspond à un rapport du nombre d'atomes d'actinium X au nombre d'atomes de baryum voisin de 10^{-9} .

Préparation du chlorate de thorium X. — Le thorium X est extrait à partir d'une source de radiothorium, radioélé-

(¹) On a la relation :

$$I = \frac{1}{2} \frac{\Lambda m N}{M} ke,$$

où I est l'ionisation due aux rayons α de l'AcX seul, Λ la constante radioactive de ce corps ($7,16.10^{-7} \text{ sec}^{-1}$), m son poids en gramme, M son poids atomique (223), k le nombre de paires d'ions produites par une de ses particules α ($1,73.10^5$), N la constante d'Avogadro ($6,06.10^{23}$) et e la charge électronique élémentaire ($4,77.10^{-10}$).

de précision. Cette condition entraîne de grandes différences de concentration pour les trois isotopes, en raison des ordres de grandeur très différents de leurs périodes. Il peut en résulter l'inconvénient suivant :

Pour que des produits de radium et de thorium X aient des activités voisines, il faut, comme nous venons de le voir, qu'ils contiennent beaucoup plus de radium que de thorium X. Un produit qui contient ces deux isotopes peut donc être plus concentré en radium, tout en émettant un rayonnement presque uniquement dû au thorium X. S'il y a une véritable différence dans le coefficient de fractionnement pour les deux isotopes, il n'est pas impossible de concevoir que dans ce cas, en essayant de mesurer le coefficient ThX/Ba , on mesurerait en réalité un coefficient relatif au mélange Ra-ThX , avec grande prédominance du radium sur le thorium X. En vue d'éviter cette complication, je me suis assuré de l'absence totale de radium dans l'actinium X et le thorium X utilisés, en effectuant une purification préliminaire des deux produits d'actinium et de radiothorium.

Les cristallisations sont effectuées dans des conditions en tout point semblables à celles décrites pour le chlorate de baryum-radium.

Il en est de même pour les dosages d'actinium X et de thorium X qui sont réalisés en couche épaisse de carbonate de baryum, par la mesure du rayonnement β de leurs dépôts actifs. Dans le cas du radium, nous avons vu que pour éviter d'attendre plus d'un mois l'établissement de l'équilibre, les prises d'essai étaient au préalable débarrassées des successeurs du radium ; pour l'actinium X et le thorium X, cette opération s'avère inutile en raison de la vie relativement courte de leurs dérivés ; pour l'un c'est la période de 36 minutes qui conditionne l'équilibre qui est atteint à 1 0/00 environ 6 heures après avoir préparé et scellé le produit ; pour l'autre, l'équilibre avec le thorium B de période 10 heures, est obtenu à 1 0/00 après 4 jours.

Pour les deux isotopes à vie courte, contrairement au cas du radium, il faut naturellement tenir compte de leur décroissance dans les mesures, et comparer les prises d'essai relatives au cristal et à la solution à des intervalles de temps rapprochés.

Les résultats suivants ont été obtenus pour $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 30°.

Dans le cas de l'actinium X :

2,78 2,85 2,86 2,88 2,91 2,96 2,97

soit après calcul de l'erreur moyenne :

$$D_{\text{AcX/Ba}} = 2,885 \pm 0,014$$

et dans le cas du thorium X :

2,85 2,85 2,87 2,88 2,90 2,93

$$D_{\text{ThX/Ba}} = 2,880 \pm 0,009.$$

Dans l'ensemble, pour les trois isotopes considérés, on a :

$$D_{88\text{R/Ba}} = \begin{cases} 2,873 \pm 0,007 & \text{R = Radium} \\ 2,885 \pm 0,014 & \text{R = Actinium X} \\ 2,880 \pm 0,009 & \text{R = Thorium X} \end{cases}$$

Le coefficient de fractionnement a donc des valeurs égales pour chacun des isotopes dans une limite de précision d'environ 0,3 o/o.

Notons que ces mesures, dont le résultat est conforme aux prévisions, se rangent parmi les plus précises réalisées jusqu'ici sur les divers isotopes d'un même élément lourd.

DEUXIÈME PARTIE

LES FACTEURS DONT DÉPEND LE COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT

I. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU MICROCOMPOSANT

Nous avons vu, dans le cas limite d'un composant à l'état de traces, que le coefficient de fractionnement pouvait être défini graphiquement par la valeur de la tangente trigonométrique de l'angle que fait avec l'axe des solutions la tangente à l'origine de la courbe de syncristallisation (fig. 4). Cette définition suppose implicitement l'existence de la tangente, c'est-à-dire la continuité en ce point. La vérification de la constance du coefficient avec les très faibles concentrations en microcomposant, nous confirmera donc la continuité à l'origine du phénomène de cristallisation mixte.

Chlopin et Polessitsky (10) ont montré, avec le chlorure de baryum-radium, que le coefficient restait constant quand la concentration Ra/Ba variait de 10^{-4} à 10^{-7} .

Les déterminations précédentes, réalisées sur les trois isotopes du radium, permettent d'étendre ce résultat à un plus grand domaine et à de plus faibles teneurs en microcomposant. Dans ces expériences, la substitution d'un isotope à un autre coïncidait avec d'importantes variations de la concentration du microcomposant ; si on avait trouvé des valeurs différentes pour le coefficient de fractionnement, il y aurait eu indétermination sur le facteur responsable de l'effet ; tandis que le fait de trouver des valeurs égales pour les isotopes à des concentrations arbitrairement différentes,

permet de conclure que les deux facteurs considérés sont chacun séparément sans influence appréciable sur le fractionnement ; car il est infiniment peu probable que les deux effets : concentrations et isotopes, se compensent exactement dans chaque cas.

La constance du coefficient est donc vérifiée, d'après les mesures précédentes sur le chlorate de baryum, pour des rapports de concentrations radium/baryum compris entre 10^{-5} et 10^{-11} .

Cette continuité, pour de tels écarts de concentration, est favorable au point de vue que nous avons adopté au début de cet exposé, car elle montre que l'entrée relative des ions radium et baryum dans le cristal n'est pas affectée par les quantités excessivement faibles de radium déjà présentes dans l'édifice en voie de formation.

La surface cristalline croissante se présenterait ainsi avec les mêmes propriétés vis-à-vis des deux ions substituables, comme si elle était formée du composant principal pur ; le fractionnement correspondrait donc aux actions différentes qu'exerce cette même surface sur les deux ions analogues, mais d'individualités différentes contenus en solution ; et il semble alors logique d'envisager le coefficient comme le rapport des probabilités de fixation définitive des deux ions substituables, sur la surface du composant principal.

Ce point de vue entraîne la constance du coefficient, tant que les concentrations du microcomposant restent suffisamment faibles pour que, vis-à-vis des deux ions susceptibles de se remplacer, la surface cristalline agisse effectivement comme une surface du composant principal pur. A mesure que la concentration du microcomposant augmente, l'influence due à la présence de ce dernier dans les deux phases doit croître et affecter le comportement des deux ions dans leur entrée dans le cristal et, par suite, le coefficient de fractionnement doit varier avec la composition de la solution.

Ce fait se produit en réalité, car, comme nous le verrons

plus loin, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'un des corps purs et que la solution contient des quantités plus importantes de l'autre corps syncrystallisable, le coefficient s'éloigne plus ou moins, suivant le cas, de la valeur qu'il avait à l'origine de la courbe.

La variation du coefficient est corrélative au changement de deux facteurs : d'une part la composition de la solution qui contient des quantités appréciables du corps syncrystallisable, et d'autre part la structure du cristal qui peut être légèrement modifiée par la présence de ce nouveau composant. Ces deux facteurs agissent de pair, sans qu'il soit facile d'évaluer la part revenant à chacun d'eux. Dans les expériences suivantes, nous aborderons leur étude séparément, après avoir déterminé d'abord l'influence de la température.

Le choix d'un microcomposant était possible entre le radium, le thorium X et l'actinium X. Pour plusieurs raisons, l'actinium X fut adopté : il est d'abord le plus facile à doser, car de ces trois isotopes radioactifs, il est le plus rapidement en équilibre avec son dépôt actif (équilibre à 10/100 au bout de 5 heures) ; de plus, sa période plus longue que celle du thorium X, permet d'éviter de trop fréquentes extractions à partir du produit d'actinium qui lui donne naissance ; et enfin, seul parmi ces trois radioéléments, il n'émet, ainsi que ses successeurs, qu'un faible rayonnement pénétrant, ce qui permet de le manipuler sans danger, tandis que le radium et le thorium X peuvent à la longue, présenter quelque inconvénient pour l'expérimentateur.

Le radium étant des isotopes de nombre atomique 88 le plus important, j'ai rapporté à ce dernier les résultats des déterminations, réalisées avec l'actinium X.

L'actinium X utilisé dans les expériences suivantes, d'un poids d'environ 10^{-7} à 10^{-8} g. est extrait périodiquement de la source d'actinium suivant le procédé que nous avons déjà décrit.

Pour le dosage du radioélément dans les phases liquides

et solides, la méthode est analogue à celle utilisée pour le chlorate de baryum-actinium X; la prise d'essai du sel étudié est dissoute et précipitée totalement sous forme de composé insoluble.

J'ai vérifié que dans des solutions de baryum, strontium ou de plomb contenant de l'actinium X, une précipitation complète de ces éléments sous forme de carbonate ou de sulfate entraîne tout l'actinium X sans fractionnement appréciable.

Les prises d'essai de sels actifs sont donc dissoutes et précipitées par un excès d'ions carboniques ou sulfuriques. Les activités des produits ainsi obtenus sont ensuite mesurées à l'équilibre par le rayonnement β émis en couche épaisse.

II. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'énergie de liaison d'un ion dans un réseau cristallin est une grandeur qui, comme la solubilité d'un sel, dépend de la température; il en résulte que le comportement relatif de deux ions susceptibles de se remplacer par syncrystallisation, c'est-à-dire le coefficient de fractionnement, doit aussi être sensible à la variation de température; et en effet, dès leurs premiers mémoires sur les sels de baryum-radium, Chlopin et ses collaborateurs (10) ont montré que le fractionnement variait avec la température.

Il faut remarquer que dans une cristallisation fractionnée, la composition de la solution saturée en équilibre avec la phase cristalline varie avec la température; la variation observée pour le coefficient de fractionnement correspond alors à deux effets, car à l'action propre de la température, s'ajoute l'influence due au changement de composition de la phase liquide; ce dernier effet existe, comme nous le verrons par la suite, mais il est, en première approximation, peu important en regard de la variation due à la température.

Par contre, dans le cas de la précipitation fractionnée, on peut réaliser l'opération à diverses températures, dans des solutions de composition sensiblement constante, la variation du coefficient est alors due à la seule influence de la température.

Fractionnement du chlorate de baryum-radium à diverses températures. — Le mode opératoire est le même que dans l'étude relative aux 3 isotopes, la phase cristalline est à toutes les températures le sel monohydraté $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

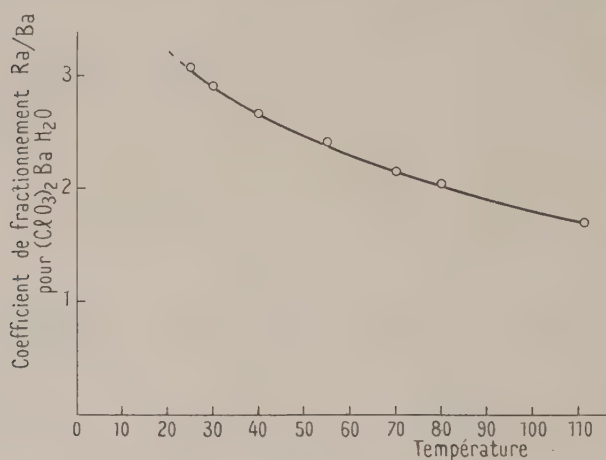


Fig. 6.

L'utilisation du thermostat décrit ci-dessus a permis d'étudier la cristallisation fractionnée du chlorate de baryum-radium jusqu'à 80°. Au fur et à mesure que la température est plus élevée, la croissance du cristal unique est plus rapide pour une même sursaturation.

Quelques déterminations ont pu être faites à la température de 111°, à laquelle se produit sous pression normale l'ébullition de la solution saturée de chlorate de baryum, la constance de température étant maintenue en raison de l'ébullition.

Les résultats montrent que le coefficient Ra/Ba décroît presque linéairement avec la température passant de la valeur 3,07 à 25°, à 1,70 à 111°.

Température	25°	30°	40°	55°	70°	80°	111°
$D_{\text{Ra/Ba}}$ pour (ClO ₃) ₂ Ba.H ₂ O.	3,07	2,88	2,66	2,42	2,15	2,05	1,70

Les valeurs de D sont déterminées à 1 o/o près.

Données d'ensemble sur l'influence de la température. —

Au cours de ce travail, l'influence de la température a été déterminée pour les coefficients de fractionnement de microcomposants en divers sels mixtes; les résultats trouvés (marqués d'un astérisque) ont été réunis dans le tableau suivant, avec des données provenant des recherches de Chlopin et de ses collaborateurs (5, 10, 11, 12).

Microcomposant	Sel fractionné	20°	25°	35°	100°
Radium . . .	Cl ₂ Ba.2H ₂ O	5	3,5		1,5
	Br ₂ Ba.2H ₂ O	11	9		3
	* (ClO ₃) ₂ Ba.H ₂ O		3,1		1,8
	(NO ₃) ₂ Ba	1,9	1,6		0,7
	* (NO ₃) ₂ Sr.4H ₂ O	0,1	0,05		
	* SO ₄ Sr		340		30
	(NO ₃) ₂ Pb	2,4	1,9		
Plomb . . .	* SO ₄ Pb		11		3
	Cl ₂ Ba.2H ₂ O	9	5		1,5
	(NO ₃) ₂ Ba	0,3	0,15		
	* (NO ₃) ₂ Sr			3,3	1,8
	* (NO ₃) ₂ Sr.4H ₂ O	1,4	0,7		
Baryum . . .	(NO ₃) ₂ Sr			8	4
	* SO ₄ Sr		200		20
	(NO ₃) ₂ Pb	2,1	2,5		2,8

Discussion des résultats. — La plupart de ces valeurs ont été obtenues avec des microcomposants sels de radioéléments naturels : radium, radioplomb ou thorium B, et par suite ces données n'ont pas un caractère absolument général, car elles

se rapportent presque toutes au remplacement du cation principal par un ion microcomposant de même valence, mais de nombre de masse et de nombre atomique plus élevés. Tous les premiers résultats du tableau sont dans ce cas et pour tous ceux-ci le coefficient de fractionnement décroît avec l'élévation de température; seule fait exception la dernière donnée où le plomb est remplacé dans son nitrate par des traces de baryum, élément plus léger; dans ce cas, par contre, le coefficient croît avec la température.

Il serait intéressant d'étendre cette étude, en utilisant comme microcomposants des sels de radioéléments artificiels, et ainsi d'obtenir de nouvelles données afin de pouvoir examiner le problème dans son ensemble.

L'application de la loi du déplacement de l'équilibre à la cristallisation du sel mixte nous amène à admettre que si le coefficient décroît quand la température s'élève, cela signifie que le remplacement dans l'édifice cristallin du microcomposant par le composant principal absorbe de la chaleur; ou encore que dans la solution saturée du composant principal, la dissolution du microcomposant absorbe plus de chaleur que celle de ce composant principal.

Le sens de la variation du coefficient avec la température sera donné par le signe de l'expression :

$$(L_{\mu} - L_M)_{\text{Sol. sat. M}}$$

où L_{μ} et L_M sont respectivement les chaleurs moléculaires de dissolution du microcomposant et du composant principal.

En comptant positivement les quantités de chaleur dégagées par le système, les grandeurs L sont négatives pour un sel dont la solubilité croît avec la température, comme c'est le cas général.

Si le coefficient décroît avec la température, on aura :

$$\frac{dD}{dt} < 0 \quad \text{et} \quad (L_{\mu} - L_M)_{\text{Sol. sat. M}} < 0.$$

La différence, dans la solution saturée du composant principal, des chaleurs de dissolution du microcomposant et du composant principal, a donc le même signe que la différentielle du coefficient de fractionnement par rapport à la température.

Ce qui s'exprime par la relation suivante qui mériterait d'être confirmée expérimentalement :

$$\frac{dD}{dt} \cdot (L_{\mu} - L_M)_{\text{Sol. sat. M}} > 0.$$

Seule la valeur L_M est connue pour certains sels, c'est la chaleur de dissolution limite du composant principal. Par contre, les données sont insuffisantes pour L_{μ} ; les chaleurs de dissolution n'ont jamais été déterminées pour les sels de radium, et même dans le cas où le microcomposant est un sel de baryum ou de plomb, on trouve des renseignements sur les chaleurs de dissolution et de dilution dans leurs solutions aqueuses pures, mais non dans des solutions concentrées d'autres sels.

Il paraît donc impossible de vérifier actuellement la relation entre $(L_{\mu} - L_M)_{\text{Sol. sat. M}}$ et $\frac{dD}{dt}$, et par suite, de prévoir le sens de la variation du coefficient de fractionnement avec la température. Une indication incertaine peut seulement être déduite de la comparaison des variations avec la température de la solubilité des deux sels, variations qui sont d'ailleurs en relation avec les chaleurs de dissolution limites.

Importance pratique de l'effet de la température. — Puisqu'il est difficile de prévoir le sens de la variation du coefficient avec la température, il est important de la déterminer expérimentalement, car il ne faut pas perdre de vue que cette variation présente un grand intérêt pratique dans les opérations de fractionnement.

Dans la technique de la cristallisation fractionnée, si l'on opère par refroidissement d'une solution saturée à chaud, le coefficient varie tout au long de la cristallisation et il est

intéressant d'utiliser l'intervalle de température le plus favorable ; si au contraire, l'on opère par évaporation à température constante, il est pratique de choisir celle-ci de façon à ce que le fractionnement possède le maximum d'efficacité.

De même dans le cas de la précipitation fractionnée, il faudra réaliser celle-ci à la température où le coefficient est le plus favorable ; nous en verrons dans ce travail un exemple très net, dans la séparation du radium du strontium, par précipitation de leur sulfate mixte.

III. — INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU SEL MIXTE.

Dans les expériences précédentes, nous avons étudié les variations du coefficient avec la température, dans le cas où le sel mixte cristallise sous une seule forme dans l'intervalle considéré.

Or, un sel peut cristalliser suivant la température, dans des systèmes de structure différente, dans les cas où la solution saturée donne naissance, soit à des hydrates différents, soit à des espèces polymorphes du même composé. Nous allons déterminer ce que devient alors le fractionnement du microcomposant et ainsi, l'étude de la variation du coefficient avec la température dans ces cas particuliers, nous permettra d'atteindre expérimentalement l'influence du réseau cristallin du composant principal, sur le comportement relatif des deux ions substituables.

Cas des sels possédant plusieurs hydrates.

Quand un sel possède plusieurs hydrates, à chacun de ceux-ci correspond un intervalle de température, où l'hydrate considéré est stable en présence de la solution saturée ; la courbe de solubilité ne subit à la limite de chaque domaine, qu'une discontinuité dans sa forme, sans qu'il y ait changement de la valeur de la solubilité, c'est-à-dire qu'au point de

transition de deux hydrates, la solubilité moléculaire est la même pour chacun d'eux.

Nous avons donc la possibilité d'étudier comment, à partir de la même solution saturée du sel à cette température de transition, l'ion microcomposant se fixe dans les réseaux différents des deux hydrates.

1° *Acétates de baryum-radium*. — L'acétate de baryum est un sel bien indiqué pour cette étude, car entre 0° et 100°, il se dépose de ses solutions aqueuses sous trois formes différentes, le trihydrate en dessous de 25°, le monohydrate de 25° à 41° et au delà, la solution donne naissance au sel anhydre.

La solubilité de ce sel présente plusieurs particularités qui ont été déterminées avec précision par Walker et Fiffe (13); la solubilité croît rapidement avec la température pour le trihydrate, passe par un premier maximum à 25° point de transition avec le monohydrate, varie ensuite peu avec la température, présente un minimum vers 30° et atteint son maximum à 41°, au delà duquel se dépose le sel anhydre dont la solubilité varie très peu avec la température.

Ces particularités, fréquentes chez les sels alcalino-terreux d'acides gras, ont eu une répercussion sur les expériences en compliquant le mode opératoire. Dans les deux cas du monohydrate et du sel anhydre, il est difficile d'obtenir des solutions sursaturées, en raison de leurs faibles variations de solubilités et de la limite créée par le maximum de solubilité; pour les déterminations relatives à ces hydrates, on sature d'abord la solution au maximum à 41°, puis la température du thermostat est baissée (pour le monohydrate) ou élevée (pour le sel anhydre), jusqu'à la température désirée pour l'expérience à réaliser.

Les solutions saturées mises en jeu contiennent environ 250 g. d'acétate de baryum-anhydre, pour chaque détermination du coefficient la suite suivante d'opérations est réalisée :

1° Préparation de la solution initiale très légèrement sur-

saturée à la température de l'expérience (prise d'essai n° 1).

2° Introduction d'un germe cristallin, formation lente du cristal unique en environ 24 heures.

3° Essorage du cristal quand sa masse est suffisante pour le dosage en actinium X (quelques décigrammes). Le cristal est essoré et redissous à part (prise d'essai n° 2).

4° On effectue sur la solution finale la prise d'essai n° 3.

5° Les prises d'essais sont transformées en carbonate de baryum actinium X pour le dosage en radioélément. On vérifie qu'à l'équilibre (1) et (3) ont des activités égales; le quotient à l'équilibre de l'activité de (2) par la valeur commune de celles de (1) et (3) donne la valeur du coefficient de fractionnement cherché.

La faible solidité des cristaux de monohydrate, qui se présentent sous forme de longues aiguilles, est une cause d'imprécision des mesures, en raison de l'impossibilité d'éviter la formation d'un assez grand nombre de cristaux délicats à essorer à la fin de l'expérience. Pour chaque valeur indiquée, le coefficient est la moyenne de trois déterminations, la précision est d'environ 2 à 3 o/o.

Les résultats obtenus montrent que le radium donne des cristaux mixtes avec les trois acétates de baryum et que pour chacun de ceux-ci il y a appauvrissement du cristal en radium ($D < 1$), cet appauvrissement présentant des valeurs nettement différentes, dans les trois domaines de cristallisation considérés.

Les variations du coefficient avec la température sont faibles dans les trois cas, et il a été difficile de déterminer avec certitude le sens de celles-ci pour les deux hydrates, en raison des intervalles relativement restreints étudiés pour ceux-ci.

Les cristaux sont environ quatre fois moins riches en radium que la solution pour le trihydrate, deux fois et demie pour le monohydrate et assez voisins en composition de leur

eau-mère pour le sel anhydre, comme le montrent le tableau et le graphique suivants :

Sel cristallisé	Température	$D_{\text{Ra/Ba}}$
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. . .	0°	0,26
	15°	0,28
	22°	0,27
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	29°	0,40
	34°	0,39
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba}$	50°	0,96
	55°	0,93
	65°	0,94
	75°	0,92
	109°	0,89

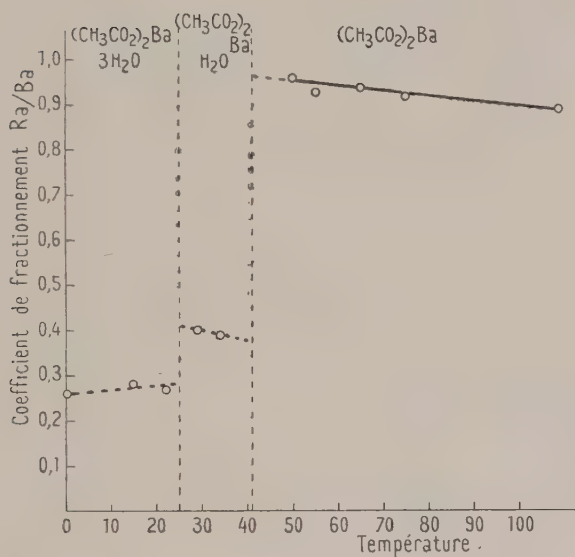


Fig. 7.

Le coefficient de fractionnement est donc fonction de l'état d'hydratation du sel considéré et présente de brusques variations au point de transition de deux hydrates, tandis que la

solubilité moléculaire du sel composant principal y est la même pour ces deux hydrates.

2° *Nitrates de strontium-radium*. — Le résultat précédent est confirmé par les expériences réalisées avec le nitrate de strontium, en dessous de 32° ce sel cristallise avec 4 molécules d'eau ; au-dessus de 32°, la solution saturée donne naissance à la forme anhydre, isomorphe des nitrates de plomb, baryum et radium. J'ai étudié successivement la syncristallisation dans les deux édifices du nitrate de strontium, de deux ions microcomposants différents : le radium et le plomb.

Les cristallisations fractionnées sont réalisées sur des solutions saturées, contenant environ 150 g. de nitrate de strontium anhydre.

Il est facile dans les conditions, que nous avons indiquées, d'obtenir un cristal unique, qui se présente sous forme d'octaèdre pour le sel anhydre et de prisme clinorhombique pour le sel hydraté. La durée moyenne pour l'obtention d'un cristal d'un demi-gramme est de 15 heures.

Le dosage de l'actinium X, se fait après transformation des prises d'essai en carbonate de strontium actif.

On trouve que l'ion radium entre difficilement dans l'édifice du nitrate tétrahydraté, il y a appauvrissement en radium du cristal par rapport à l'eau-mère et cet appauvrissement s'accroît avec la température. Il faut apporter un soin tout particulier à l'essorage des cristaux d'hydrate, car ceux-ci étant peu concentrés en radium par rapport à la solution, la moindre trace d'eau-mère résiduelle peut provoquer une erreur importante sur l'évaluation de la teneur en radium du cristal.

Au-dessus de 32°, la solution donne naissance au nitrate anhydre de strontium dont l'édifice s'enrichit en radium par rapport à la solution, et le coefficient, qui était de 0,04 pour le tétrahydrate au voisinage de cette température, passe brusquement à une valeur d'environ 10 pour le sel anhydre, comme le montre le tableau suivant ;

Sel cristallisé	Température	$D_{Ra/Sr}$
$(NO_3)_2Sr \cdot 4H_2O$	15°	0,076
	22°	0,048
	29°	0,044
$(NO_3)_2Sr$	33°	9,6

3° *Nitrates de strontium-plomb*. — Les mêmes expériences ont été reprises avec comme microcomposant du thorium B isotope du plomb.

Obtenu par la méthode de recul sur une petite lame d'or, placée au voisinage d'une source de radiothorium dégageant bien le thoron, le thorium B est dissous dans l'acide nitrique et ajouté à la solution de nitrate de strontium ; cette solution est alors maintenue légèrement acide de façon à ce que le thorium B soit à l'état ionique, car en solution neutre, une partie pourrait être sous forme d'hydroxyde colloïdal, ce qui fausserait les mesures.

Le dosage en thorium B se fait par la comparaison des rayonnements β émis par des couches épaisses de carbonate de strontium actif, après attente de quelques heures pour l'obtention de l'équilibre avec le thorium C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau et le graphique suivants :

Sel cristallisé	Température	$D_{Pb/Sr}$
$(NO_3)_2Sr \cdot 4H_2O$	15°	1,08
	20°	1,00
	25°	0,71
	29°	0,66
$(NO_3)_2Sr$	34°	3,3
	50°	2,9
	80°	2,2

Bien que le nitrate de plomb n'existe pas sous la forme de tétrahydrate, l'ion plomb est susceptible de remplacer l'ion strontium dans l'édifice du nitrate à quatre molécules d'eau ; il y a là un cas d'isodimorphisme courant, que nous étudierons plus en détail par la suite.

Le coefficient Pb/Sr est au voisinage de 32° d'environ 0,7 pour l'hydrate et passe brusquement à la valeur de 3,4 pour le sel anhydre. Dans ce cas, de même que pour le radium, l'on passe d'un appauvrissement à un enrichissement du cristal en microcomposant.

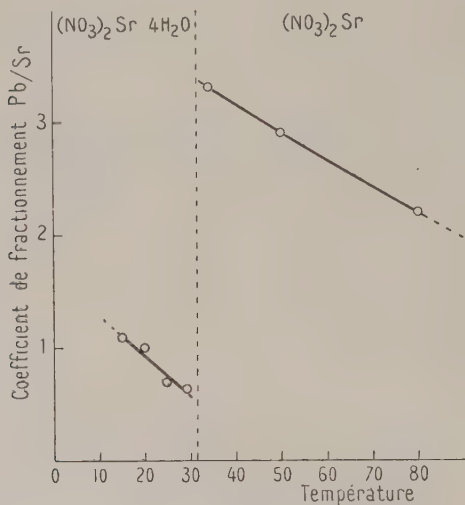


Fig. 8.

Conclusions. — De l'ensemble des expériences sur la syncrystallisation de sels possédant plusieurs hydrates, il résulte que le coefficient de fractionnement dépend essentiellement du degré d'hydratation du sel cristallisé et par suite du réseau cristallin du composant principal.

Il est difficile de déduire, d'après le petit nombre de cas étudiés, une indication générale sur le sens de la variation du coefficient, relative à un changement donné de structure. Notons cependant que dans la série des éléments bivalents considérés, le nombre d'hydrates stables des divers sels diminue quand le poids atomique croît; ainsi le nitrate de strontium existe sous deux formes : tétrahydraté et anhydre,

tandis que les nitrates de plomb, de baryum (et par extrapolation le nitrate de radium), ne sont stables et connus qu'à l'état anhydre.

Conformément à ces résultats, on remarque que dans tous les exemples étudiés ici, le radium et le plomb ont tendance à se substituer moins facilement au baryum et au strontium dans les édifices les plus hydratés, ce qui est en accord avec le peu de disposition que ces premiers éléments ont à donner des sels polyhydratés.

Cas des sels stéréo-isomères.

L'influence sur le coefficient de fractionnement de la structure cristalline du sel mixte est mise en évidence encore dans les expériences suivantes réalisées sur des sels optiquement actifs et leur racémique.

En effet, au moyen de corps doués du pouvoir rotatoire, il est possible de mettre en jeu d'une part, des corps de même composition et structures identiques à la symétrie près, pour les isomères optiques, d'autre part, des corps de structures très différentes pour un isomère actif et son racémique.

Les différences entre les deux stéréo-isomères ne se manifestent que dans les phénomènes présentant par eux-mêmes un caractère d'asymétrie.

Le remplacement d'un ion métallique par un autre, dans la cristallisation mixte de deux sels d'un acide optiquement actif, est un phénomène qui n'est pas lié à la symétrie de l'édifice, et il est à prévoir que le coefficient de fractionnement qui caractérise cette syncristallisation, est le même pour un sel mixte d'acide droit, que pour un sel mixte d'acide gauche (¹).

(¹) Il en irait tout autrement dans le remplacement par syncristallisation, dans un sel d'anion optiquement actif, d'un cation par un cation dissymétrique comme une base active.

S'il existe un racémique association équimoléculaire des deux stéréo-isomères, celui-ci possède un type cristallin entièrement distinct de celui des deux constituants et toutes les propriétés liées à l'état cristallin étant différentes pour le racémique et ses constituants, il est probable que la syncristallisation d'un microcomposant se fera dans le racémique, avec un coefficient distinct de celui qui caractérise la répartition de ce même microcomposant dans les isomères actifs.

Tartrates de baryum-radium. — Pour vérifier ces prévisions, j'ai mesuré le fractionnement du radium dans la cristallisation des tartrates de baryum. Il faut remarquer que dans ce cas, la racémate de structure entièrement différente des tartrates actifs, ne cristallise pas avec le même nombre de molécules d'eau que ceux-ci ; d'après les résultats précédents, on peut s'attendre à ce que le fractionnement s'effectue différemment entre eux.

Les tartrates de baryum étant peu solubles, moins de 1 g. par litre d'eau à 25°, leur formation est réalisée par précipitation à 25° au sein d'une solution molaire d'acétate de baryum contenant de l'actinium X. Par addition d'une solution de tartrates ou de racémate d'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc volumineux, hydrate instable qui disparaît par agitation ; au bout de plusieurs heures, la solution sursaturée en tartrate de baryum peu soluble, donne lentement naissance à de très petits cristaux de tartrate de baryum qui sont filtrés et lavés.

La masse du tartrate et du racémate de baryum cristallisé dans chaque expérience est d'environ 1/2 g., soit 1/2 o/o de la quantité totale de baryum présente dans la solution d'acétate.

Le dosage d'actinium X dans les deux phases se fait par transformation en sulfate, en précipitant par SO_4H_2 , soit directement une prise d'essai de la solution, soit pour le

tartrate cristallisé après sa redissolution dans l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus relatifs à la cristallisation des tartrates de baryum-radium, dans une solution molaire d'acétate de baryum à 25° sont les suivants :

$$D_{\text{Ra/Ba}} = 0,84 \pm 0,02 \text{ pour le tartrate droit}$$

$$D_{\text{Ra/Ba}} = 0,85 \pm 0,02 \text{ pour le tartrate gauche}$$

$$D_{\text{Ra/Ba}} = 1,48 \pm 0,02 \text{ pour le racémate.}$$

Ainsi, conformément aux prévisions, le coefficient est le même à la précision des expériences pour les deux édifices stéréo-isomères et a une valeur tout à fait différente pour le sel racémique.

IV. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION

Je me suis proposé, dans les expériences suivantes, d'évaluer l'effet des variations de composition de la solution, sur le fractionnement, quand un édifice mixte bien défini prend naissance dans des solutions différentes.

Pour avoir une plus grande marge sur les variations possibles de la composition de la solution, il est commode d'opérer par précipitation plutôt que par cristallisation fractionnée. D'un point de vue théorique, aucune différence notable ne sépare ces deux processus ; dans les deux cas, il y a formation de la phase solide à partir d'une solution sur-saturée, soit pour la précipitation, par addition d'un certain excès d'ions donnant naissance au précipité, soit pour la cristallisation, par évaporation ou par abaissement de température ; la distinction réside dans une différence de solubilité, les sels précipités étant relativement peu solubles par rapport aux sels mis en jeu dans les cristallisations fractionnées.

Du point de vue pratique, la différence est plus nette, car

à une température donnée, la cristallisation fractionnée se fait, en général, dans un milieu dont la composition est pour ainsi dire imposée : la solution saturée du sel considéré à cette température ; tandis que dans la précipitation fractionnée, la composition de la solution, où se forme la phase cristalline, n'est nullement déterminée à une température donnée ; ainsi la précipitation d'un sel de baryum peu soluble, peut se faire dans des solutions de sels de baryum différentes, à des concentrations différentes et en présence ou non de sels étrangers.

Les auteurs de quelques études antérieures relatives au fractionnement par précipitation de sels de baryum radifère, n'ont pas envisagé que le coefficient de fractionnement qu'ils mesuraient pouvait dépendre du milieu où se réalise la formation du sel peu soluble.

Le problème a cependant été abordé par Ratner (14) dans une étude théorique ; partant de considérations thermo-dynamiques, il conclut que le coefficient de fractionnement D d'un sel mixte dans une solution donnée serait lié à la valeur D_0 du coefficient dans la solution aqueuse pure, par l'intermédiaire des coefficients d'activité des deux composants dans la solution en question. Il propose la formule suivante :

$$D = D_0 \frac{\gamma_i^{v_i}}{\gamma_i'^{v_i}}$$

où γ_i et γ_i' sont le coefficient d'activité des ions substituables du composant principal et du microcomposant et v_i le nombre de ces ions obtenus d'une molécule.

Des essais de vérification expérimentale de cette formule ont été réalisés par Polessitsky et divers collaborateurs, dans des expériences qui seront étudiées et discutées plus loin.

Mode opératoire des expériences de précipitation fractionnée. — Je donnerai ici les quelques modalités, que j'ai suivies dans toutes les déterminations du coefficient de frac-

tionnement par précipitation réalisées au cours de cette étude.

La formation de la phase solide est provoquée par addition d'une solution contenant les ions qui donnent naissance au précipité, ce dernier en raison de sa faible solubilité se forme rapidement et il peut y avoir une précipitation locale et par suite un fractionnement incomplet et irrégulier.

Cet inconvénient est évité par une addition très lente de la solution qui provoque la formation du sel mixte et, par une agitation extrêmement rapide de la phase liquide, de façon à ce que les petits édifices cristallins qui constituent le précipité, croissent autant que possible dans une eau-mère constamment renouvelée.

La solution à fractionner est contenue dans une fiole tronconique plongée dans le thermostat; la nécessité d'ajouter goutte à goutte le liquide qui provoque la précipitation, s'oppose à ce que le récipient soit fermé comme dans le cas des cristallisations, la légère évaporation qui s'ensuit est ici par contre sans importance.

On précipite une fraction suffisamment faible du sel total dissous pour que la composition de la phase liquide ne change pas d'une façon appréciable durant l'opération.

L'essorage de la phase cristalline peut se faire par simple filtration, la cristallisation ne risquant pas de se poursuivre; le précipité peu soluble est ensuite lavé à l'eau.

Fractionnement de l'iodate de baryum-radium. — Des essais préliminaires sur les sulfate, chromate et carbonate de baryum, ont montré que malgré l'application des précautions que nous venons d'énoncer, ces sels ne conviennent pas à une mesure précise du coefficient de fractionnement; en effet leur solubilité trop faible provoque au moment de l'addition à la solution de sel de baryum radifère des ions sulfuriques, chromiques ou carboniques, une précipitation locale et par suite un fractionnement irrégulier.

Pour cette raison, un sel relativement plus soluble a été

utilisé : l'iodate de baryum qui se dissout à raison de 400 mg. par litre d'eau à 25°, et ainsi l'addition d'un excès d'ions iodiques, ne donne que lentement naissance à des microcristaux d'iodate de baryum monohydraté $(\text{IO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'expérience est réalisée à la température constante de 25°, la précipitation se fait par addition, en 1/4 d'heure, goutte à goutte, à la solution de sel de baryum fortement agitée (500 à 1 000 tours/min.), d'une solution M/5 d'iodate de potassium, en quantité suffisante pour précipiter 1/2 g. d'iodate de baryum correspondant toujours à une faible fraction, environ 1/2 o/o, du baryum total présent. Cette condition, indispensable pour laisser la composition de la solution pratiquement inchangée durant l'opération, impose la quantité minimum de baryum en solution; par suite pour les solutions diluées en sel de baryum de grands volumes sont mis en jeu, voisins de 2 litres pour les solutions de sel de baryum M/10. La quantité d'ions potassium ajoutés par l'iodate est ainsi excessivement faible, par rapport aux ions présents en solution et sans influence appréciable sur la composition du liquide.

Le précipité d' $(\text{IO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se forme lentement en petits cristaux monocliniques allongés, dont la longueur varie de quelques μ pour les solutions concentrées, à 50 μ dans les solutions diluées. Après une heure d'agitation, les cristaux sont essorés et lavés. L'expérience montre qu'un contact plus long de la phase cristalline avec l'eau-mère, ne change pas l'équilibre.

Le dosage de l'actinium X dans les deux phases, se fait après transformation du baryum-actinium X en sulfate, en précipitant par l'acide sulfurique en excès, soit directement une prise d'essai de la solution, soit pour l'iodate précipité après sa redissolution dans l'acide chlorhydrique concentré.

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de fractionnement du radium, dans la précipitation de l'iodate de baryum en diverses solutions, peut prendre des valeurs très

différentes de la valeur 1,42 trouvée par Polessitsky et Karataewa, pour l'équilibre de l'iodate de baryum radifère en présence de sa solution saturée dans l'eau pure à 25°.

Les expériences ont porté sur les trois points suivants : influence de la concentration du sel de baryum en solution, influence de la nature du sel de baryum et enfin influence de sels étrangers.

Chaque valeur indiquée pour le coefficient est la moyenne de 5 déterminations, l'erreur moyenne est voisine de 1 o/o.

1° *Influence de la concentration du sel de baryum en solution.* — Les précipitations sont réalisées dans des solutions de concentration variable en bromure de baryum. Le coefficient croît avec la concentration de la solution atteignant la valeur 2,54 pour une solution 2 M et semble diminuer légèrement ensuite pour des solutions plus concentrées, voisines de la saturation en bromure de baryum.

Pour des solutions d'acétate de baryum, la courbe a même allure initiale, mais l'influence de la concentration est plus faible (fig. 9).

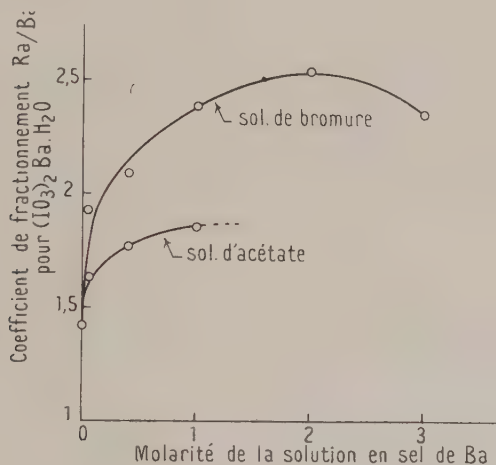


Fig. 9.

2° *Influence de la nature du sel de baryum en solution.*

— Des expériences sont faites avec des solutions de même concentration, mais avec divers sels de baryum. Les résultats, rassemblés dans le tableau suivant, montrent que pour une concentration donnée en baryum, le coefficient est sensible à la nature de l'anion et semble croître avec la force de l'acide correspondant ⁽¹⁾.

Concentration molaire de la solution		M/10	M/3	M	2M	3M
Acétate de baryum	. . .	1,63	1,77	1,85		
Formiate	» . . .			1,97		
Nitrate	» . . .		1,88			
Bromure	» . . .	1,93	2,09	2,39	2,54	2,34
Chlorure	» . . .			2,54		

3° *Influence de sels étrangers en solution.* — La précision des mesures implique, comme il a été dit, une quantité minimum de baryum en solution, les expériences sont réalisées sur 2 litres de bromure de baryum M/10, avec addition de quantités très importantes de bromure de potassium. Ici aussi, le coefficient de fractionnement croît avec la concentration de la solution. Notons que le coefficient a des valeurs très voisines, pour des solutions de même force ionique ⁽²⁾ de bromure de baryum ou d'un mélange de bromures de baryum et de potassium avec grande prédominance de ce dernier, comme le montre le tableau suivant :

(1) Des précipitations réalisées dans des solutions de chlorate de baryum ont donné des résultats variables d'une expérience à l'autre, la cause en est l'isomorphisme du chlorate $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de l'iodate $(\text{IO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, la syncrystallisation chlorate-iodate venant s'ajouter à celle du baryum-radium.

(2) La force ionique est définie ici par la relation $\mu = \sum_0^n m_i \tau_i^2$ ou μ est la force ionique, m_i la concentration molaire de l'ion i et τ_i la valence de cet ion.

Composition de la solution	Force ionique	Coefficient de fractionnement
$\text{Br}_2\text{Ba M}/10$	0,6	1,93
$\text{Br}_2\text{Ba M}/10 + \text{Brk M}$. .	2,6	2,24
$\text{Br}_2\text{Ba M}/2,3$	2,6	2,19
$\text{Br}_2\text{Ba M}/10 + \text{Brk } 2\text{M}$. .	4,6	2,40
$\text{Br}_2\text{Ba M}/1,2$	4,6	2,34

Discussion des résultats. — L'ensemble des résultats montre avec netteté l'influence de la composition de la solution sur le fractionnement. Pour l'iodate de baryum-radium, le coefficient $D_{\text{Ra}/\text{Ba}}$ croît avec la concentration en solution du sel de baryum, à concentration constante avec la force de l'acide du sel considéré et, en présence de sels étrangers avec la force ionique de la solution.

Ces expériences étaient déjà en cours lorsque parurent les recherches de Polessitsky et Karataëwa, suite de travaux réalisés par le premier de ces auteurs seul et en collaboration avec Tolmaschew (15). Leurs mesures ont aussi porté sur la détermination du coefficient de fractionnement du radium, dans l'iodate de baryum radifère en présence de sels étrangers dissous (nitrate de calcium). Leurs résultats sont en désaccord complet avec les miens; en effet, dans leur travail, l'addition du sel étranger a pour résultat de diminuer le coefficient qui passe de $D = 1,42$ dans l'eau, à 0,14 pour une solution de nitrate de calcium 4,8 M.

Ayant repris leurs expériences, j'ai constaté que dans les conditions où ils ont opéré, c'est-à-dire en maintenant à 25° de l'iodate de baryum finement pulvérisé, au contact d'une solution 3 à 4 fois molaire en nitrate de calcium; au bout de 24 heures, la phase cristalline est composée suivant la quantité d'iodate de baryum mise en jeu, soit d'iodate de calcium $(\text{IO}_3)_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, soit d'un mélange d'iodate de calcium et de nitrate de baryum. Il est probable que dans ce milieu concentré en nitrate de calcium, l'iodate de calcium est moins soluble que l'iodate de baryum; en opérant donc

dans les conditions indiquées, ce dernier sel se dissout et au fur et à mesure de sa dissolution, les ions iodiques précipitent l'iodate de calcium hexahydraté en petits cristaux ; les ions baryum restant en solution, jusqu'à ce que la solubilité du nitrate de baryum en cette solution concentrée en ions nitriques soit atteinte, du nitrate de baryum se forme alors dans la phase solide.

Dans aucune de leurs recherches, Polessitsky et ses collaborateurs ne semblent s'être préoccupés de la phase cristalline en équilibre avec la solution qu'ils dosaient. Il est à craindre que leurs déterminations pour les solutions de nitrate de calcium, ne se rapportent pas aux iodates de baryum et de radium, mais à des phases solides mal définies. Leurs résultats me paraissent ainsi inutilisables.

L'objet de leur travail était la vérification de la formule de Ratner. Cette formule que nous ne discuterons pas en détail ici, est très difficile à confirmer quantitativement, car les valeurs des coefficients d'activité des sels de radium, indispensables pour la vérification, ne sont pas connues, et de plus, les données manquent sur les valeurs que prend le coefficient d'activité d'un sel à l'état de traces, dans la solution concentrée d'un autre sel ; cependant, le fait d'avoir trouvé dans nos expériences, des coefficients voisins pour des solutions de forces ioniques égales, est qualitativement en accord avec les conclusions de Ratner.

De notre point de vue, il semble aussi assez légitime d'admettre que le degré d'association des ions dans la solution, agisse sur leur comportement relatif au cours de la formation du cristal ; ceci expliquerait l'influence de la composition de la solution sur le fractionnement, et l'égalité des valeurs du coefficient pour des solutions de même force ionique.

Il découle comme application pratique des résultats précédents, qu'il ne faut pas perdre de vue que dans la précipitation fractionnée, la composition de la solution joue un rôle

important et qu'il y a intérêt à choisir la nature et la concentration des ions en solution, en vue d'accroître l'efficacité de l'opération de fractionnement.

Notons en passant, que ces résultats montrent que la détermination du coefficient de fractionnement ne peut être réalisée, comme certains auteurs (Mme Marques (3), Mumbrauer (6)), l'ont fait, par l'étude de la cristallisation de solutions fortement sursaturées; en effet la concentration de la solution change au cours de la désaturation et il est par suite impossible de définir et de mesurer le coefficient avec précision dans une telle opération.

TROISIÈME PARTIE

LE COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT ET LA NATURE DES SELS SYNCRISTALLISABLES

I. — LE COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT D'APRÈS LES COURBES CLASSIQUES DE CRISTALLISATION MIXTE. RELATION AVEC LA SOLUBILITÉ

Nous venons de passer en revue les divers facteurs susceptibles, pour un sel mixte déterminé, d'influer sur son fractionnement par cristallisation, et nous avons vu qu'il y a lieu, pour accroître l'efficacité d'un fractionnement, de choisir la température, la composition de la solution et, dans certains cas, la forme cristalline du sel considéré.

Nous allons maintenant étudier les valeurs que prend le coefficient de fractionnement suivant les sels mixtes considérés et, déterminer les influences de la structure, de la solubilité des composants et de la parenté chimique de leurs éléments substituables.

Ce problème est directement lié aux applications pratiques de la cristallisation mixte. En effet, la prévision des coefficients de fractionnement à partir des propriétés des composants syncrystallisables permet de déterminer les sels mixtes les plus favorables, soit à l'entraînement d'un corps à l'état de traces, soit à la séparation d'éléments très voisins. Inversement, la connaissance des cas de syncrystallisation des sels d'un radioélément inconnu à l'état pondérable peut donner des indications sur les propriétés de ce corps.

Les auteurs des premières recherches sur les sels de

baryum radifère, pensaient que le cristal s'enrichit par rapport à la solution, en le sel le moins soluble, et qu'une relation simple relie le coefficient à la solubilité des composants ; certains émirent l'hypothèse que le coefficient est égal au rapport de ces solubilités (16).

L'isolement et la mesure des solubilités des principaux sels de radium, réalisés par Erbacher (17), montra l'inexactitude de ces hypothèses ; ainsi, le nitrate de radium qui cristallise en tête dans le nitrate de baryum, à la température ordinaire, est pourtant plus soluble à cette température que le nitrate de baryum.

Il apparaît, comme le précise Hahn (18), qu'il n'y a aucune relation simple entre le rapport des solubilités des sels purs de radium et de baryum, et le degré de concentration du radium, dans les cristaux obtenus par cristallisation fractionnée.

Or, il n'est nullement besoin d'avoir recours à la chimie des radioéléments pour arriver à cette conclusion, qui découle des nombreux travaux réalisés à la fin du siècle dernier, par l'école hollandaise de Roozeboom ; ces recherches, dont le but était de déterminer avec précision, les rapports existant entre les compositions des cristaux mixtes et des solutions leur donnant naissance, représentent un matériel important, encore riche à l'heure présente en enseignements.

Nous n'avons jusqu'ici étudié la syncristallisation que dans le cas particulier où l'un des composants est à l'état de traces, les résultats obtenus auront plus d'intérêt, s'il est possible de les rattacher et de les faire cadrer avec l'ensemble des connaissances actuelles, sur le problème général de la formation et de la composition des cristaux mixtes.

Dans ce but et nous maintenant toujours à la seule formation, à partir de solutions aqueuses, de sels mixtes qui ont un ion en commun, nous allons passer en revue les divers aspects que présentent les courbes de syncristallisation et

insister en particulier sur les valeurs du coefficient de fractionnement.

Les courbes et les valeurs données dans les travaux antérieurs indiquent seulement la composition des phases en équilibre ; pour en déduire les valeurs du coefficient D , il est commode de tracer une fois pour toutes, une abaque des

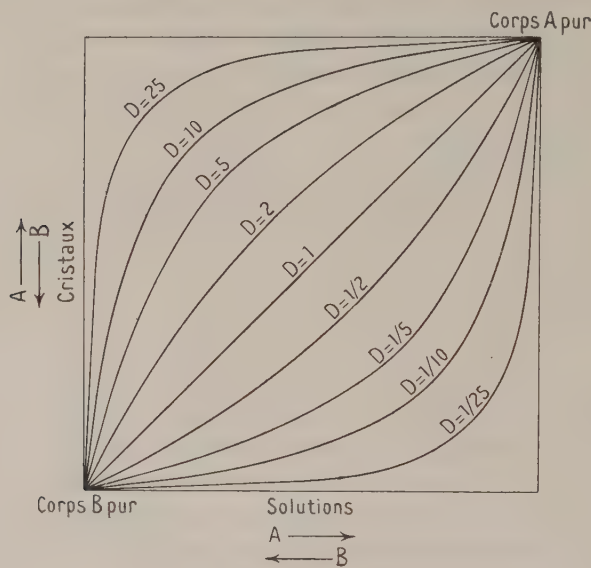


Fig. 10.

courbes de cristallisation mixte, pour lesquelles D reste constant ; ces courbes forment un système d'hyperboles équilatères, passant par les points représentatifs des corps purs et se réduisant pour $D = 1$ à la droite de fractionnement nul joignant ces deux points.

En possession de cette abaque, il est facile d'obtenir graphiquement les valeurs prises par le coefficient, le long d'une courbe expérimentale de syncrystallisation, en déterminant quelles sont les lignes de D constant rencontrées par cette courbe.

L'idée qui vient le plus naturellement à l'esprit, est de supposer que le cristal mixte s'enrichit par rapport à la solution, en le composant le moins soluble; quand il en sera ainsi par la suite, nous l'exprimerons en disant qu'il y a concordance entre le sens du fractionnement et la grandeur relative des solubilités, ce qui numériquement signifie que $D A/B$ et le rapport $\frac{\text{Solubilité moléculaire du sel B}}{\text{Solubilité moléculaire du sel A}}$ sont : ou tous deux supérieurs, ou tous deux inférieurs à l'unité.

Tout en insistant sur l'arbitraire que présente une classification quelconque, dans le domaine de la syncristallisation, où il est difficile de délimiter des catégories nettes, les cas intermédiaires se présentant toujours, nous pouvons toutefois dégager quelques indications de caractère général, de l'étude des courbes expérimentales.

La syncristallisation peut être plus ou moins complète, suivant que les deux corps sont capables de concourir, soit en toutes proportions, soit seulement entre certaines limites à la formation du cristal mixte. Nous distinguerons les deux cas.

1° *Courbes continues de cristallisation mixte.* — En prenant comme critérium le sens du fractionnement ($D > 1$ ou $D < 1$), les courbes peuvent se ranger en deux types, suivant qu'elles coupent la droite de fractionnement nul et présentent alors une inversion du sens du fractionnement, ou bien qu'elles sont entièrement du même côté de cette droite, auquel cas le fractionnement garde le même sens, tout le long de la courbe.

Ces inversions ne semblent pas être en relation directe avec les solubilités des composants, car elles se présentent aussi bien pour des sels syncristallisables de solubilités voisines, que pour des sels de solubilités très différentes.

Par contre, l'ordre de grandeur du coefficient paraît en général être en relation avec la solubilité des deux sels.

a) *Les deux sels ont des solubilités voisines.* — Les cour-

bes existent sous les deux types, mais s'écartent peu de la droite de fractionnement nul, les valeurs du coefficient sont voisines de l'unité.

Courbes I. — Le coefficient est souvent presque constant le long de la courbe, ainsi en reprenant les données de travaux antérieurs, le calcul montre que pour :

1° les aluns de potassium et de thallium (Fock) (19) on a à 25° :

$$\frac{\text{sol. mol. de l'alun de K}}{\text{sol. mol. de l'alun de Tl}} = 1,6 \quad \text{et} \quad D_{\text{Tl/K}} = 2,1 \pm 0,3.$$

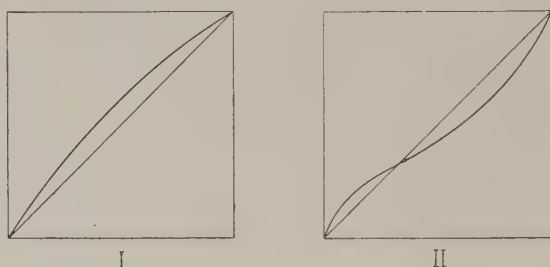


Fig. 11.

Il y a concordance avec le rapport des solubilités pour toute la courbe et en particulier aux extrémités pour $(D_{\text{Tl/K}})_{\text{Tl}} = \varepsilon$ et pour $(D_{\text{K/Tl}})_{\text{K}} = \varepsilon$.

2° Les phosphates et arseniates monopotassiques (Muthmann et Kuntze (20), on a :

$$\text{à } 7^{\circ} \frac{\text{sol. mol. AsO}_4\text{H}_2\text{K}}{\text{sol. mol. PO}_4\text{H}_2\text{K}} = 0,9 \quad D_{\text{PO}_4/\text{AsO}_4} = 1,25 \pm 0,05$$

mais dans ce cas, il y a désaccord, entre le sens du fractionnement et les solubilités relatives, en tous les points de la courbe et en particulier pour :

$$(D_{\text{PO}_4/\text{AsO}_4})_{\text{PO}_4} = \varepsilon \quad \text{et} \quad (D_{\text{AsO}_4/\text{PO}_4})_{\text{AsO}_4} = \varepsilon.$$

Courbes II. — Il y a inversion du sens du fractionnement et par suite concordance à une seule des extrémités de la

courbe et pour un seul des deux coefficients $(D_{A/B})_A = \varepsilon$ et $(D_{B/A})_B = \varepsilon$.

Les cristallisations mixtes des sulfates de cuivre et de manganèse à 5 molécules d'eau et celles des aluns de fer potassium et d'aluminium potassium sont dans ce cas.

Ce type se rencontre même pour des sels isomorphes extrêmement proches, comme les composés de terres rares; Urbain a en effet constaté de nombreux cas de limite de fractionnement qui ont fait admettre par certains, l'existence de terres nouvelles (philippium de Delafontaine); ces limites correspondent à des inversions du sens du fractionnement et conduisent à une impasse dans la séparation des éléments; pour poursuivre le fractionnement, on est obligé de faire appel aux cristallisations d'un autre sel.

b) *Les solubilités sont différentes.* — Au fur et à mesure que les solubilités s'éloignent l'une de l'autre, les valeurs du coefficient diffèrent en général de plus en plus de l'unité; les deux types de courbes se présentent toujours.

Courbes I'. — Le coefficient ayant des valeurs élevées, les mesures précises sont beaucoup plus délicates, en raison des changements importants de composition de l'eau-mère pendant la cristallisation; le calcul du coefficient à partir des données expérimentales, montre dans ce cas de grandes fluctuations et il devient ainsi difficile d'en déduire les variations exactes du coefficient.

Ainsi pour les sulfates d'ammonium et de potassium (Fock (19)) :

$$\frac{\text{sol. mol. SO}_4(\text{NH}_4)_2}{\text{sol. mol. SO}_4\text{K}_2} \approx 10 \quad D_{\text{K/NH}_4} \text{ moyen} = 18.$$

De même pour les sulfates et le chromate de potassium (Fock) :

$$\frac{\text{sol. mol. CrO}_4\text{K}_2}{\text{sol. mol. SO}_4\text{K}_2} \approx 5 \quad D_{\text{SO}_4/\text{CrO}_4} \text{ moyen} = 67.$$

Pour ces courbes I à coefficient élevé et sans inversion, il

semble y avoir toujours concordance entre le sens du fractionnement et le rapport des solubilités.

Courbes II'. — Analogues aux courbes II, avec des variations encore plus importantes du coefficient; l'inversion entraîne la concordance du sens du coefficient avec le rapport des solubilités, à une seule extrémité de la courbe, tel est le cas des perchlorates et permanganates de potassium (Muthmann et Kuntze) :

$$\frac{\text{sol. mol. MnO}_4\text{K}}{\text{sol. mol. ClO}_4\text{K}} \approx 4 \quad D_{\text{MnO}_4/\text{ClO}_4} \text{ varie de } 1/20 \text{ à } 2.$$

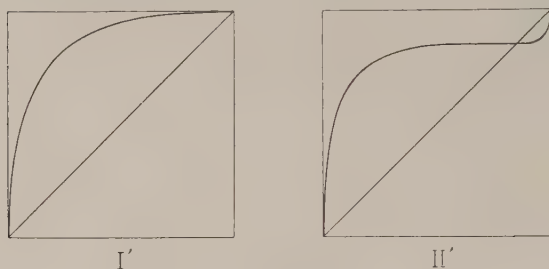


Fig. 12.

La forme de la courbe se rapproche ici de celle des courbes à lacunes, correspondant aux cas d'isodimorphisme; elle semblerait indiquer que les structures des deux composants tout en étant du même type, ne sont plus aussi voisines.

2° *Courbes de syncristallisation présentant des lacunes.* — Les deux sels purs ne possèdent pas la même structure et ne peuvent donner des cristaux mixtes qu'entre certaines limites.

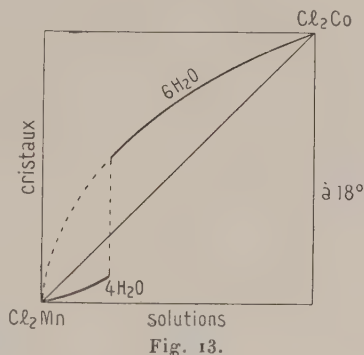
Tel est, par exemple, le cas des chlorures de potassium et d'ammonium qui cristallisent dans des systèmes cubiques différents. Les solutions peuvent donner des cristaux de ClK contenant jusqu'à 10 o/o de ClNH₄, cette syncristallisation est caractérisée par $D_{\text{NH}_4/\text{K}} \approx 1/8$; et aussi des cristaux de ClNH₄ contenant jusqu'à 2,5 o/o de ClK avec $D_{\text{NH}_4/\text{K}} \approx 10$.

La comparaison des coefficients avec les solubilités ne peut même pas être envisagée, car il faudrait connaître la solubilité des sels sous des structures qu'ils ne possèdent pas en réalité.

Cas de sels possédant plusieurs hydrates. — Les formes isodimorphes peuvent être des hydrates différents des deux sels.

Ainsi à 18° , le chlorure de cobalt cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$ et le chlorure de manganèse avec $4\text{H}_2\text{O}$; Stortenbecker (21) a montré que des solutions contenant jusqu'à 75 o/o de Cl_2Mn dépose des cristaux mixtes hexahydratés, le calcul donne $D_{\text{Co/Mn}} \approx 3,2$; au delà le sel mixte est à $4\text{H}_2\text{O}$ et $D_{\text{Co/Mn}} \approx 1/15$.

Le chlorure de cobalt à $4\text{H}_2\text{O}$ est inconnu, tandis qu'au-dessous de 0° le chlorure manganèse cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$ sous la même



structure que le sel correspondant de cobalt. Entre 18° et 0° le domaine de la courbe à $6\text{H}_2\text{O}$ s'agrandira suivant le pointillé, celui de la courbe à $4\text{H}_2\text{O}$ diminuera. Si nous considérons le début des courbes, $\text{Co} = \varepsilon$, en dessous de 0° , le coefficient $D_{\text{Co/Mn}}$ pour $\text{Cl}_2\text{Mn}.6\text{H}_2\text{O}$ sera celui indiqué par la courbe à $6\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire voisin de 3, et passera brusquement au-dessus de 0° , pour des cristallisations de trace de Co en $\text{Cl}_2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$, à une valeur voisine de $1/1,5$.

Nous retrouvons ici le même résultat que celui que nous a donné l'étude de la syncristallisation de radioéléments dans des sels possédant plusieurs hydrates; nous voyons ainsi que l'existence des cristaux mixtes de radium avec les trois acétates de baryum n'implique nullement, que les degrés d'hy-

dratation stables de l'acétate de radium soient les mêmes que ceux du baryum.

Relation entre le coefficient de fractionnement et la solubilité des composants. — Il résulte de cette étude d'ensemble des cas susceptibles de se présenter, que la donnée des solubilités des deux corps syncristallisables est insuffisante, pour prévoir avec certitude même le sens du fractionnement et inversement que le renseignement donné par le coefficient de fractionnement par syncristallisation de quantités excessivement faibles d'un composant à propriétés inconnues, ne permet de prévoir, ni la structure, ni l'ordre de grandeur de la solubilité de ce corps inconnu à l'état pondérable.

Toutefois, la valeur du coefficient peut donner des indications, sinon certaines, du moins assez probables; on peut ainsi admettre que dans la majorité des cas, le sens du fractionnement est en accord avec les solubilités relatives, et qu'à des sels de solubilités voisines correspondent en général des coefficients de fractionnement voisins de l'unité, tandis que pour des sels de solubilités différentes, le coefficient présente des valeurs éloignées de l'unité.

A l'appui de ces conclusions, j'ai réuni l'ensemble des données relatives aux fractionnements des nitrates anhydres des métaux alcalinoterreux et du plomb.

		Composants principaux			
		(NO ₃) ₂ Ra	(NO ₃) ₂ Ba	(NO ₃) ₂ Pb	(NO ₃) ₂ Sr
Sol. à 20° en mol./lit .		0,4	0,3	1,6	3,3
Micro-composants	(NO ₃)Ra ₂ .	1	1,6	1,9	10
	(NO ₃) ₂ Ba.	?	1	2,5	9
	(NO ₃) ₂ Pb.	?	0,15	1	4

Les données sont celles du coefficient à 20°, la plupart proviennent des travaux de Chlopin et de Polessitsky (10, 12), quelques-unes ont été déterminées au cours de ce travail; pour le nitrate de strontium anhydre, les valeurs ont été

extrapolées à partir des courbes de variation du coefficient avec la température. Excepté pour $D_{\text{Ra/Ba}}$, le sens et même les ordres de grandeur des coefficients sont d'accord avec le rapport des solubilités.

Cet ensemble montre aussi qu'il est difficile de prévoir l'ordre dans lequel se fractionnent pour un sel donné, plusieurs éléments homologues d'une même famille chimique. En effet, pour les nitrates anhydres à 100°, le baryum va en tête suivi du radium, du plomb et du strontium, tandis qu'en général (sulfates) l'ordre est : Ra — Ba — Pb — Sr.

Même dans le cas des terres rares ces anomalies peuvent se présenter, ainsi l'actinium qui est très voisin du lanthane, se place différemment par rapport aux terres rares et en particulier par rapport au lanthane, dans un fractionnement de nitrates doubles ammoniacaux et dans un fractionnement de nitrates doubles magnésiens (M. Curie et Takvorian (22)).

II. — COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT ET PARENTÉ CHIMIQUE.

COMPARAISON DU RADIUM AVEC LES MÉTAUX

ALCALINOTERREUX ET LE PLOMB

Comme nous l'avons rappelé au début de cet exposé, les rayons et les polarisabilités de deux ions de même valence, doivent satisfaire à certaines conditions de similitude, pour que ces ions puissent se substituer l'un à l'autre dans un édifice mixte. Quand ces relations sont vérifiées, la différence d'individualité des deux ions, qui dépend de ces mêmes facteurs précédents, conditionne leur comportement relatif au cours de la formation du cristal mixte ; il en résulte que plus les ions sont semblables, moins les fractionnements pourront être importants.

Nous allons le vérifier quantitativement, en comparant les coefficients de fractionnement des principaux sels mixtes, des éléments homologues d'une même famille chimique, par

l'étude de la syncristallisation du radium, avec les sels des éléments alcalinoterreux et du plomb.

Les ions Ra^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} et Ca^{++} ont des configurations électroniques semblables (celle des gaz rares) avec 8 électrons en couche externe, leurs rayons ioniques sont d'environ : Ra^{++} : 1,5 Å ; Ba^{++} : 1,4 Å ; Sr^{++} : 1,3 Å et Ca^{++} : 1,0 Å ; il résulte alors des conditions de similitude de V. M. Goldschmidt, que la syncristallisation du radium sera la règle avec les sels de baryum, sera moins parfaite avec ceux du strontium et sera l'exception avec les composés du calcium.

L'ion Pb^{++} possède une structure électronique différente de celles des ions alcalinoterreux et est plus polarisable que ceux-ci, sa couche externe, incomplète, ne comprenant que deux électrons. Son rayon de 1,3 Å est inférieur à celui du radium mais la différence de polarisabilité compense ici la différence des rayons et il en résulte quelques cas de syncristallisation du radium avec les sels de plomb.

Sels de baryum et de radium.

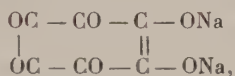
La grande ressemblance chimique de ces deux éléments, se traduit par le fait que tous leurs sels étudiés jusqu'ici, donnent des cristaux mixtes, et que les fractionnements qui accompagnent leur formation, sont peu importants.

En raison de l'intérêt pratique de la séparation de ces deux éléments, les données relatives à leur fractionnement sont nombreuses, les principales sont rassemblées dans le tableau suivant avec les résultats (marqués d'un astérisque) déterminés expérimentalement au cours de ce travail ; certaines de ces valeurs ne sont pas connues avec précision et ne sont données qu'à titre d'ordre de grandeur, c'est en particulier le cas des sels peu solubles pour lesquels le coefficient dépend de la composition de la solution où ils sont précipités :

Sels fractionnant le radium en tête	$D_{Ra/Ba}$ à 20°	Sels fractionnant le radium en queue	$D_{Ra/Ba}$ à 20°
CrO_4Ba	15	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. . .	1/10
$Br_2Ba \cdot 2H_2O$. . .	10	* $(CH_3CO_2)_2Ba \cdot 3H_2O$.	1/4
$Cl_2Ba \cdot 2H_2O$. . .	4,5	* $(CH_3CO_2)_2Ba \cdot H_2O$.	1/2 5
* $(Cl_3O)_2Ba \cdot H_2O$. .	3	CO_3Ba	1/2
* Rhodizonate de Ba .	2	* Tartrate actif de Ba .	1/1,2
* $(IO_3)_2Ba \cdot H_2O$. .	2		
SO_4Ba	1,8		
$(NO_3)_2Ba$	1,6		
* Racémate de Ba . .	1,5		

J'ai décrit au cours des chapitres précédents les expériences qui m'ont permis de mesurer les coefficients de fractionnement : du chlorate, des acétates, des tartrates et de l'iodate de baryum-radium.

Le *rhodizonate de baryum* est un sel organique proposé par Feigl (23) en microanalyse. Si à une solution, légèrement acide de sels de baryum et de strontium, on ajoute une solution de rhodizonate de sodium :



le rhodizonate de baryum précipite sous forme d'une laque rouge, le strontium restant en solution. Cette grande différence de solubilité pour les sels de baryum et de strontium, se retrouvant peut-être entre les sels de baryum et de radium, il m'a paru intéressant de mesurer le fractionnement du radium par le rhodizonate de baryum.

La précipitation est réalisée dans une solution de chlorure de baryum-actinium X par addition lente goutte à goutte d'une solution diluée de rhodizonate de sodium, la laque rouge obtenue (contenant moins de 1 o/o du baryum en solution) est lavée à l'eau, dissoute dans l'acide chlorhydrique concentrée, et transformée en sulfate de baryum-actinium X pour le dosage en radio-élément. Les mesures effectuées, ont montré que ce composé ne présente aucun intérêt

dans la séparation Ra — Ba, le coefficient étant voisin de 2.

Il résulte du tableau précédent que les fractionnements les plus efficaces ont lieu pour le chromate, pour l'hydrate et pour le bromure de baryum avec les coefficients de 15, 1/10 et 10. La grande parenté chimique des deux éléments considérés, se traduit par l'étroitesse relative de l'intervalle : $1/10 < D_{\text{Ra/Ba}} < 15$ dans lequel se rangent l'ensemble des coefficients connus des sels mixtes de baryum-radium, à la température ordinaire.

Sels de strontium et de radium.

La différence de propriétés est plus accentuée entre le radium et le strontium, car des distinctions nettes existent déjà entre le strontium et le baryum et se manifestent par des degrés d'hydratation plus nombreux pour les sels de strontium, ainsi que par des écarts importants de solubilité de leurs sels homologues, qui permettent une séparation directe des deux métaux par la méthode au chromate.

J'ai vérifié que dans une solution neutre d'acétate de strontium contenant du radium, si l'on ajoute 1 o/o de sel de baryum et l'on précipite ce dernier sous forme de chromate de baryum, pratiquement tout le radium est entraîné. Toutefois, la majorité des sels de strontium syncristallisent avec ceux du radium. J'ai étudié les cas suivants :

Sels	D Ra/Sr	
SO ₄ Sr	340	(200) 30 (1000)
(NO ₃) ₂ Sr	10	(300)
CO ₃ Sr	1/1,5	(200)
(NO ₃) ₂ Sr.4H ₂ O	1/20	(200)
Cl ₂ Sr.6H ₂ O	1/60	(200)

Les coefficients de fractionnement se répartissent dans un intervalle beaucoup plus grand que pour les sels de baryum-radium. Le fractionnement des nitrates de strontium-radium

a été décrit plus haut. Nous étudierons en détail par la suite la précipitation fractionnée du sulfate de strontium-radium ; notons en passant que le coefficient est si élevé dans ce cas, qu'il suffit dans une solution de chlorure de strontium contenant du radium, de précipiter 1,5 o/o du strontium sous forme de SO_4Sr , pour entraîner plus de 99 o/o du radium.

Pour le carbonate de strontium-radium, les précipitations fractionnées ont été réalisées par addition très lente d'une solution diluée de carbonate de soude à une solution molaire de chlorure de strontium actif.

Les cristallisations fractionnées du chlorure de strontium ont été étudiées à 20°, le sel cristallise en long cristaux d'hexahydrate, forme qui n'existe pas pour le chlorure de baryum. Le dosage de l'actinium X est fait après transformation des prises d'essais en carbonate.

L'entraînement du radium est dans ce cas si faible qu'il est difficile de préciser, si on a affaire à des inclusions d'eau-mère, à une adsorption, ou à une réelle syncristallisation avec un coefficient très petit. A ce propos, je tiens à rappeler la différence qui existe entre les entraînements par cristallisation mixte et par adsorption, sujet que nous n'avons pas encore abordé au cours de cet exposé, la nature des syncristallisations étudiées jusqu'ici ne pouvant être mise en doute.

La syncristallisation se caractérise par la régularité de son processus élémentaire, qui est indépendant de la vitesse de formation et de la surface de la phase cristalline, tandis que l'adsorption est conditionnée par ces facteurs, ainsi que par le signe de la charge superficielle des cristaux (Fajans, Hahn).

Quand l'eau-mère reste pratiquement constante durant une cristallisation mixte, le coefficient de fractionnement n'est influencé, ni par la vitesse de formation, ni par la grosseur des cristaux, et on possède un critérium de syncristallisation dans le fait d'avoir obtenu pour le coefficient des valeurs

constantes, dans d'étroites limites de précision, malgré que les facteurs surface et vitesse de cristallisation n'étaient nullement constants d'une détermination à l'autre.

Si par contre, pour des raisons pratiques, l'on ne peut déterminer avec assez de précision le coefficient, un doute peut subsister sur la nature véritable de l'entraînement considéré. Dans le cas du chlorure de strontium, les cristaux ayant une teneur en radium environ 60 fois inférieure à celle de la solution, l'imprécision due à leur essorage est telle, que l'on peut seulement conclure, que si le radium est susceptible de remplacer par syncrystallisation, le strontium dans $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le coefficient $D_{\text{Ra/Sr}}$ est plus petit que 1/60.

Sels de plomb et de radium.

Les cas de cristallisation mixte sont peu nombreux, l'analogie des ions Pb^{++} et Ra^{++} est moins grande que celle des ions Sr^{++} et Ra^{++} en raison de la structure électronique différente de Pb^{++} .

Les halogénures et les sulfures de plomb peuvent être formés exempts de radium dans une solution de sels de ces deux éléments, ce qui permet leur séparation complète. Cependant, les sulfates, nitrates et carbonates de plomb donnent des cristaux mixtes avec les sels correspondants de radium, j'ai déterminé pour ceux-ci les coefficients de fractionnement suivants :

SO_4Pb	$D_{\text{Ra/Pb}} = 11$	(20°)	3 (100°)
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	»	= 2	(20°)
CO_3Pb	»	= 1/15	(20°)

Les précipitations fractionnées de carbonate et de sulfate de plomb/radium ont été réalisées dans une solution M de nitrate de plomb contenant de l'actinium X.

Notons qu'en raison du fort entraînement du radium par

le sulfate de plomb, la quantité notable de plomb contenue dans les minerais de radium, peut au cours de certaines opérations du traitement suffire (sous forme de sulfate) comme entraîneur pour le radium à extraire.

Sels de calcium et de radium.

L'écart des rayons des ions radium et calcium qui est d'environ 50 o/o du rayon de l'ion calcium, est un obstacle à leur substitution pour former des cristaux mixtes; les formes cristallines, les degrés d'hydratation et les solubilités sont déjà très différents entre les sels de calcium et de baryum, donc *a fortiori* avec les sels de radium.

J'ai étudié la précipitation, dans une solution de chlorure de calcium contenant de l'actinium X, du sulfate, de l'iodate et du carbonate de calcium.

Hahn (18) a montré que, bien que le sulfate de radium soit très insoluble, si on a une solution de chlorure de calcium, contenant du radium en concentration assez faible pour que le produit de solubilité de SO_4Ra ne soit pas atteint par addition d'une quantité d'ions sulfuriques suffisante pour précipiter une fraction du calcium à l'état de sulfate, ce dernier n'entraîne que des traces de radium. J'ai vérifié ce résultat, précipitant 1 o/o du calcium sous forme de gypse; ce dernier avait une teneur $\frac{\text{AcX}}{\text{Ca}}$ près de 50 fois plus petite que la solution.

Au cours de la discussion des travaux de Polessitsky (voir page 55) j'ai été amené à étudier la précipitation de l'iodate de calcium dans une solution de chlorure de calcium contenant de l'actinium X, les petits cristaux rhombiques brillants de formule $(\text{IO}_3)_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, n'entraînent aussi que des quantités très faibles de radioélément.

Dans ces expériences, il est probable que le radium ne syncristallise pas dans les édifices considérés ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

et $(\text{IO}_3)_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et que les faibles quantités présentes sont fixées par adsorption ou par inclusion.

J'ai repris aussi l'étude d'un cas signalé par Hahn : l'entrée par syncristallisation du radium dans le carbonate de calcium cristallisé sous forme de calcite ; j'ai trouvé à la température ordinaire un coefficient de fractionnement $D_{\text{Ra/Ca}}$ voisin de l'unité. Il est très probable que le carbonate de radium pur cristallise avec la structure de l'aragonite comme CO_3Ba et CO_3Sr , sa syncristallisation isodimorphe avec la calcite peut paraître surprenante en raison de la très grande différence des rayons ioniques des deux substituants ; mais il s'agit de cristallisation mixte de traces de composé et les moyens d'investigation de la radioactivité peuvent nous permettre de voir des cas de syncristallisation isodimorphe, pour lesquels les lacunes se produiraient avec des teneurs très faibles du composant substituable ; de sorte qu'aux concentrations habituellement envisagées en chimie minérale, il n'y aurait plus cristallisation mixte.

Conclusions. — Dans une série d'éléments homologues, une étroite analogie entre deux éléments se traduit par un grand nombre de sels syncristallisables, en même temps que par des coefficients de fractionnement peu éloignés de l'unité. Une analogie moins grande correspond à des syncristallisations moins fréquentes, moins complètes (lacunes) et à des coefficients qui peuvent prendre des valeurs très différentes de l'unité.

On ne peut tirer aucune conclusion sur la parenté chimique de deux éléments de la connaissance du coefficient de fractionnement d'un seul de leurs sels mixtes, par contre les données d'ensemble des cas de syncristallisation et des coefficients correspondants, est une indication sur le degré d'analogie chimique de ces deux éléments.

III. — ETUDE DU SULFATE MIXTE DE STRONTIUM-BARYUM-RADIUM

Dans le but d'une application pratique au traitement du minerai de radium, j'ai étudié les moyens de séparer facilement le radium du strontium et d'un mélange de strontium et de baryum.

Nous avons vu que ce sont les précipitations de sulfate et de chromate qui fractionnent le mieux le radium du strontium ; les considérations de prix de revient sont défavorables à l'application industrielle d'un fractionnement de chromate, la séparation des sulfates a donc seule été ici l'objet d'investigations détaillées, qui ont permis d'aborder en même temps l'étude du fractionnement d'un microcomposant (SO_4Ra), vis-à-vis d'un édifice mixte dont les deux composants (SO_4Ba et SO_4Sr), sont chacun susceptibles de suscristalliser avec ce microcomposant.

Les trois sulfates considérés sont isomorphes sous leur forme anhydre, leurs solubilités sont dans l'eau à 25° de 2 mg. 1, 2 mg. 5 et 114 mg. pour SO_4Ra , SO_4Ba et SO_4Sr , soit 6.10^{-6} , 1.10^{-5} et 6.10^{-4} mol./g. par litre.

Une étude préliminaire a été réalisée sur la :

Précipitation mixte des sulfates de baryum et de strontium. — Le sulfate de strontium précipite dans une solution aqueuse de sel de strontion sous deux aspects : une première forme hydratée instable, flocons gélatineux se transformant plus ou moins rapidement en la variété anhydre (célestine), isomorphe du sulfate de baryum (barytine).

Les précipitations ont été réalisées à la température ordinaire ($18^\circ \pm 2^\circ$), dans des solutions deux fois molaires en chlorures alcalinoterreux. Les déterminations qui vont suivre ne sont relatives qu'au fractionnement dans ce milieu (à d'autres solutions correspondraient d'autres valeurs du coefficient de fractionnement):

En raison du grand enrichissement en baryum du précipité, les expériences portent sur une très grande masse de sels dissous, 1 500 g. de chlorures anhydres dans environ 4 litres d'eau, dont il n'est précipité qu'une très faible fraction. 20 cm³ d'une solution de sulfate d'ammoniaque M/5 sont ajoutés goutte à goutte en 1/4 d'heure à la solution fortement agitée. La filtration est effectuée après un laps de temps variant entre 1 heure et 24 heures, et suivie d'un lavage à l'alcool. L'analyse du précipité en baryum, et strontium est réalisée par la méthode au chromate après transformation du sulfate par fusion au carbonate de soude.

Qualitativement, les expériences ont montré que de très faibles quantités de baryum en solution influent sur la vitesse de formation et l'aspect du précipité. Il semble que le sulfate de baryum anhydre serve de germes à la formation de célestine et abrège ainsi la durée d'existence de la forme hydratée instable.

a) *Le chlorure de strontium est exempt de baryum*, la précipitation est lente à démarrer, le trouble n'apparaissant qu'après parfois 30 minutes ; si on arrête l'agitation, le précipité se rassemble en flocons (forme hydratée) et ne devient cristallin qu'après au moins 4 à 5 heures d'agitation.

b) *Le chlorure de strontium contient 1 o/o de baryum*, la formation du précipité est déjà moins lente, mais passe par les mêmes stades ; au bout d'une demi-heure, le précipité contient 4 o/o de baryum, après 1 heure 7 o/o, et l'équilibre n'est atteint qu'après 4 heures environ, 17 o/o des atomes alcalinoterreux de la phase solide étant des atomes de baryum. Ceci montre que le sulfate hydraté de strontium (forme inconnue pour le baryum), n'entraîne pas le baryum, dont la teneur ne croît dans le précipité qu'au fur et à mesure de la disparition de l'hydrate et de son remplacement par le sulfate anhydre susceptible de donner des cristaux mixtes.

c) *La teneur en baryum de la solution augmentant*, le précipité se forme plus rapidement, semble cristallin dès le

début, et l'équilibre en baryum est atteint en moins d'une heure, comme si la concentration importante de sulfate de baryum empêchait la forme hydratée du sulfate de strontium de subsister. Pour une solution à 2 o/o de baryum, le précipité est cristallin, facile à filtrer et contient plus de 80 o/o de SO_4Ba . Pour une solution à 5 o/o le précipité est immédiat et plus difficile à filtrer et pour 10 o/o le précipité, qui est presque en totalité du sulfate de baryum, devient excessivement fin et passe à travers le filtre.

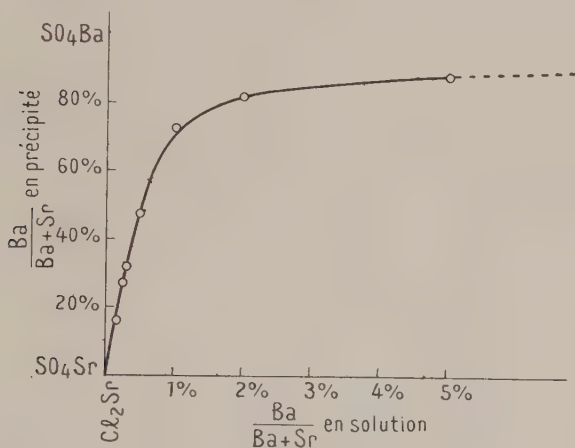


Fig. 14.

Quantitativement, la courbe ci-contre rassemble les résultats obtenus à l'équilibre (fig. 14).

La valeur de la tangente à l'origine donne le coefficient de fractionnement, on trouve :

$$D_{\text{Ba}/\text{Sr}} = 200 \pm 5 \text{ à } 18^\circ \text{ en sol. de chlorures 2 M.}$$

Ce coefficient diminue quand la température s'élève et n'est plus que de 20 à 100° . Remarquons en passant qu'à la température ordinaire, les valeurs obtenues sont :

$$D_{\text{Ra}/\text{Sr}} \approx 340 \quad D_{\text{Ba}/\text{Sr}} \approx 200 \quad D_{\text{Ra}/\text{Ba}} \approx 1,8$$

On a la relation :

$$D_{\text{Ra/Sr}} \approx D_{\text{Ra/Ba}} \times D_{\text{Ba/Sr}}.$$

Fractionnement du radium par le sulfate de strontium-baryum. — Les expériences précédentes ont été reprises dans les mêmes conditions, en présence d'actinium X. Les solutions de chlorure de strontium contiennent jusqu'à 5 o/o de baryum, les filtrations sont effectuées après un temps assez long pour que le sulfate hydraté de strontium ait disparu et que la phase solide soit entièrement constituée des cristaux mixtes des sulfates anhydres.

Au point de vue pratique, il importe de connaître le fractionnement du radium vis-à-vis de l'ensemble des éléments alcalinoterreux ; les déterminations ont donc porté sur le coefficient de fractionnement radium alcalinoterreux, défini comme suit :

$$D_{\text{Ra/A T.}} = \frac{\frac{\text{Ra}}{\text{Sr} + \text{Ba}} \text{ cristal.}}{\frac{\text{Ra}}{\text{Sr} + \text{Ba}} \text{ solution.}}$$

Pour le dosage de l'actinium X, l'activité du précipité est comparée à celle du sulfate obtenu par précipitation d'une prise d'essai de la solution par un excès de SO_4H_2 . La différence de composition en composants principaux (SO_4Ba et SO_4Sr) des sulfates correspondant à la solution et au précipité entraîne quelques complications dans la détermination du coefficient.

On ne doit plus comparer des poids égaux de matière relatifs aux deux phases, comme dans tous les cas étudiés jusqu'ici, mais des poids différents contenant le même nombre d'atomes alcalinoterreux ; sont ainsi comparables 184 mg. de SO_4Sr (1/1 000 mol./g.) avec 233 mg. de SO_4Ba et 208 mg. du mélange à poids égal des deux sulfates. De plus, les couches épaisses de ces quantités correspondantes, réparties sur la même surface, n'absorbent pas la même

fraction du rayonnement β de l'actinium X; dans les conditions des mesures (cuvette de 2 cm. de diamètre), 233 mg. de SO_4Ba actif absorbent 9 o/o de plus du rayonnement β que les 184 mg. comparables de SO_4Sr ; il en résulte une correction comprise entre 0 et 9 o/o suivant la teneur en SO_4Ba de la prise d'essai considérée.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

$\frac{\text{Ba}}{\text{Sr}}$	SO_4Ba o/o	$D_{\text{Ra/A.T.}}$
Solution	en poids de précipité	solution chlorures 2 M.
à 18° :		
10^{-7}	—	340
10^{-5}	—	340
10^{-4}	2	330
10^{-3}	19	285
1/500	29	240
1/200	53	225
1/100	73	170
1/50	86	107
1/20	91	62
∞	100	1,8
à 100° :		
10^{-7}	—	30
1/100	21	19

Le coefficient $D_{\text{Ra/A.T.}}$ s'échelonne donc entre les valeurs 1,8 et 340 qu'il possède pour les sulfates de baryum et de strontium purs.

La comparaison des variations du coefficient, avec la composition du sulfate mixte précipité, est réalisée par la courbe I de la figure 15, où sont portés en abscisses une variation logarithmique du rapport $\frac{\text{Sr}}{\text{Ba}}$ de la solution et en ordonnées le coefficient de fractionnement.

La courbe II portée sur le même graphique est celle que l'on obtiendrait pour le coefficient $D_{\text{Ra/A.T.}}$, si le radium

syncristallisait seulement avec le sulfate de strontium contenu dans le précipité et non avec le sulfate de baryum. La courbe III représente les valeurs que l'on trouverait pour $D_{Ra/A.T.}$, si les sulfates de Ba et de Sr du précipité entraînaient chacun indépendamment le radium, avec leurs coefficients respectifs. Cette courbe III a des ordonnées approxi-

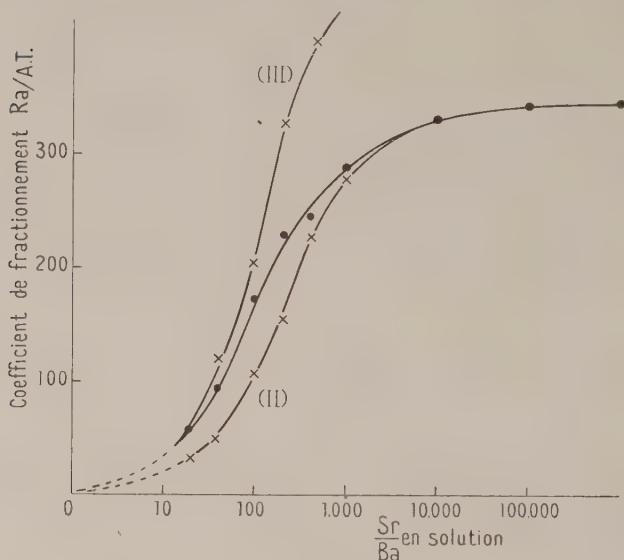


Fig. 15.

mativement doubles de celles de la courbe II, en raison de la relation $D_{Ra/Sr}$, $D_{Ra/Ba}$, $D_{Ba/Sr}$.

La position de la courbe expérimentale I, qui est comprise entre les courbes II et III, caractérise le comportement propre à l'édifice mixte dans la syncristallisation du radium. On voit que l'influence du baryum se fait de moins en moins sentir quand la concentration en SO_4Ba diminue, la courbe se rapprochant alors de courbe II où SO_4Sr intervient seul sur le radium.

Du point de vue pratique, les résultats précédents mon-

trent que la précipitation fractionnée des sulfates anhydres sépare aisément le strontium du baryum et du radium dans un mélange de leurs sels, mais que l'addition de strontium à un mélange de sels de baryum et de radium ne facilite pas la séparation ultérieure de ces deux derniers éléments.

IV. — APPLICATION PRATIQUE DE L'ÉTUDE AU TRAITEMENT INDUSTRIEL DU MINÉRAI DE RADIUM

L'extrême dilution du radium dans les minéraux est la cause des difficultés que l'on rencontre lors de son extraction. Pour éviter la dissémination du radioélément au cours des opérations, on ajoute de notables quantités de baryum, qui sert d'entraîneur ; on en ajoute environ 2 o/o pour les minerais riches en radium (50 à 100 mg. de Ra par tonne) et plus encore pour des minerais pauvres (quelques milligrammes par tonne) ; l'addition de baryum est évidemment inutile, si le minerai en contient lui-même une quantité suffisante.

Le traitement se ramène en général au processus sommaire suivant : 1° les opérations d'extraction proprement dite où le baryum joue utilement son rôle d'entraîneur, et 2° les opérations de fractionnement où la ressemblance du baryum et du radium est par contre un obstacle à la séparation de ces deux éléments.

1° *Opérations d'extraction proprement dite.* — a) Obtention des sulfates insolubles : soit par attaque sulfurique directe du minerai en présence de baryum, l'oxyde d'uranium passe alors en solution, et les sulfates de plomb, baryum et radium restent insolubles ; soit par précipitation sulfurique après la mise en solution du minerai et addition de baryum.

b) Déplombage : le sulfate de plomb est éliminé ; soit dans l'opération dite de « chloruration », par contact pro-

longé à l'ébullition avec une saumure de chlorure de sodium ; soit par traitement par une lessive de soude.

c) Le sulfate de baryum est transformé en carbonate, en le maintenant pendant quelques heures avec une solution, à l'ébullition, de carbonate de soude en excès.

2° *Opérations de fractionnement.* — Le carbonate de baryum contenant le radium est dissous dans un acide et transformé en chlorure ou en bromure, à partir desquels s'effectue la suite de cristallisations fractionnées, dont le nombre et la durée représente un inconvénient que l'on a toujours cherché à supprimer, ou à réduire.

Possibilités d'utilisation du strontium comme entraîneur. — J'ai envisagé, à la suite de l'étude des syncristallisations du radium et des métaux alcalinoterreux, le remplacement du baryum par le strontium, dont l'analogie avec le radium est moins grande, mais qui en est encore assez proche pour servir d'entraîneur et qui s'en sépare par contre beaucoup plus facilement.

Le radium syncristallise avec le strontium, dans les deux sels : sulfate et carbonate, utilisés dans les opérations d'entraînement, avec des coefficients $D_{\text{Ra/Sr}}$ de 340 et 1/1,5 plus favorables que ceux des sels correspondants de baryum, qui sont de 1,8 et 1/2. Il en résulte les avantages suivants :

a) Meilleur entraînement du radium dans la transformation en sulfates insolubles.

b) Transformation beaucoup plus rapide en carbonate, les différences de solubilité étant toutes les deux en faveur du strontium : sulfate plus soluble et carbonate moins soluble que ceux de baryum.

c) Séparation facile avec le radium : après dissolution du carbonate dans l'acide chlorhydrique, on ajoute lentement à froid à la solution fortement agitée de l'acide sulfurique ; un précipité de sulfate de 1,5 o/o du strontium total entraîne 99 o/o du radium ; le chlorure de strontium restant en solution est prêt à resservir à une extraction ; le sulfate actif est

transformé en carbonate, puis en sel soluble, et on poursuit le fractionnement par précipitation de sulfate ou de chromate.

Cependant, l'emploi du strontium semble présenter quelques inconvénients :

a) En raison de la solubilité plus grande de SO_4Sr , l'opération du déplombage par le chlorure de sodium risque d'entraîner des pertes en raison des grands volumes mis en jeu ; le déplombage par la soude devrait donc être alors utilisé.

b) Précautions supplémentaires à prendre au cours de la séparation strontium-radium, des traces accidentelles d'ion sulfurique pouvant entraîner des pertes importantes : ainsi si le lavage du carbonate est insuffisant, la dissolution dans l'acide donne une solution trouble, le léger précipité présent entraînant beaucoup de radium. Il faut en tenir compte et sans filtrer, faire directement le premier fractionnement de sulfate sur cette solution.

Quelques essais réalisés sur des opérations séparées, paraissent indiquer, que dans l'ensemble, il y aurait un réel avantage à substituer le strontium au baryum. La mise au point du procédé et l'évaluation de sa valeur exacte nécessiteraient alors une étude importante que nous n'avons pas abordé ici.

Des essais semi-industriels permettraient de voir s'il est possible d'effectuer la substitution des deux entraîneurs, sans trop changer le processus en usage dans les industries existantes ; chaque minerai ayant des modalités de traitement différentes, l'intérêt du procédé envisagé dépendrait des cas considérés.

L'addition du strontium à un mélange baryum-radium ne facilitant pas la séparation de ces deux derniers éléments, la méthode est sans intérêt pour les minerais contenant du baryum en quantité suffisante et n'est applicable que si le minerai nécessite une addition d'entraîneur ; le fractionne-

ment du radium s'effectuera alors plus ou moins vite suivant que le minerai est exempt de baryum ou qu'il en contient de petites quantités, dans ce dernier cas le fractionnement par sulfate ou chromate élimine rapidement le strontium et on aboutit au mélange baryum-radium. Si le strontium utilisé contient du baryum, celui-ci est éliminé à la première extraction et le strontium qui ressort est purifié.

En résumé, il semble que le remplacement du baryum par le strontium présente des avantages pour l'extraction du radium et du mésothorium I des minerais ; en particulier dans le cas de minerais pauvres, où l'addition nécessaire d'une grande quantité d'entraîneur occasionne ensuite des opérations de fractionnement très longues, que ce procédé permettrait de réduire notablement.

CONCLUSIONS

Dans la syncrystallisation de deux sels possédant un ion commun, le fractionnement est conditionné par les différences de propriétés existant entre les deux ions substituables, dont la ressemblance rend possible l'existence de l'édifice mixte.

J'ai considéré le coefficient de fractionnement comme lié aux probabilités de fixation définitive, sur la surface cristalline en voie de formation, des deux ions substituables.

Le coefficient a été défini et mesuré expérimentalement dans cette étude, par le quotient des rapports des concentrations des deux composants, dans la phase cristalline et dans la solution, quand la quantité de matière cristallisée est suffisamment petite, pour que la composition de la solution reste pratiquement inchangée durant la cristallisation.

L'utilisation des radioéléments permet par la mesure de leurs rayonnements l'étude du coefficient dans le cas limite, où l'un des composants est en quantité excessivement faible. Le coefficient est alors indépendant de la concentration du microcomposant, ainsi que le prouvent les expériences, que j'ai réalisées sur un sel de baryum radifère pour des teneurs $\frac{\text{radium}}{\text{baryum}}$ comprises entre 10^{-5} et 10^{-11} .

Le coefficient a la même valeur pour les divers isotopes d'un même élément ; il m'a en effet, été impossible de déceler un écart supérieur à la précision de 0,3 0/0 des mesures pour les fractionnements du radium, de l'actinium X et du thorium X, dans leur syncrystallisation avec le chlorate de baryum. Ces mesures, dont le résultat est conforme à la théorie des isotopes, se rangent parmi les plus précises

réalisées jusqu'ici sur les divers isotopes d'un même élément lourd.

J'ai effectué une série d'expériences sur les sels de baryum-radium, ou plus précisément de baryum-actinium X (l'actinium X étant beaucoup plus facile à doser); j'en ai déduit que le coefficient de fractionnement dépend pour un sel mixte déterminé, en plus de la température à laquelle se fait la syncristallisation :

1° de la structure de la phase cristalline formée et présente des valeurs très différentes pour les divers hydrates, ou pour les espèces polymorphes d'un même composé : études expérimentales du fractionnement des acétates de baryum-radium, des nitrates de strontium-radium, des nitrates de strontium-thorium B, ainsi que des tartrates droits et gauches et des racémates de baryum-radium ;

2° de la composition de la solution où prend naissance la phase cristalline : étude de la précipitation fractionnée de l'iodate de baryum-radium en différents milieux, influence des sels étrangers en solution.

J'ai montré, après une discussion des courbes classiques de cristallisation mixte, que la connaissance des solubilités des composants ne permet de prévoir avec certitude, ni l'ordre de grandeur, ni même le sens du fractionnement. Toutefois dans la majorité des cas il y a accord avec l'indication fournie par le rapport des solubilités.

J'ai réalisé une étude expérimentale du fractionnement du radium dans les principaux sels des métaux alcalinoterreux et du plomb. Les coefficients de fractionnement ont été mesurés pour les sels mixtes suivants : chlorure, nitrates, sulfate et carbonate de strontium-radium, nitrate, carbonate, sulfate de plomb-radium ; iodate, carbonate et sulfate de calcium. Il en résulte que pour les divers éléments d'une même famille chimique, plus les éléments substituables sont voisins, plus les coefficients de fractionnement sont proches de l'unité,

J'ai enfin étudié le système mixte triple des sulfates de strontium, baryum et radium. Une application pratique de ces résultats a été envisagée : le strontium est proposé au lieu du baryum comme entraîneur dans l'extraction du radium du minerai ; car susceptible de donner aussi des sels mixtes avec le radium, le strontium s'en sépare beaucoup plus facilement que le baryum, en particulier par précipitation fractionnée des sulfates.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. M. GOLDSCHMIDT. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **60** (1927), 1263.
 2. DOERNER et HOSKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 662.
 3. MME MARQUES. — *Thèse Doct. Sc. Paris* (1935).
 4. HENDERSON et KRACEK. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 738.
 5. CHLOPIN. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **64** (1931), 2653.
 6. MUMBRAUER. — *Z. Phys. Chem.*, **156** (1931), 113.
 7. KADING, MUMBRAUER et RIEHL. — *Z. Phys. Chem.*, **161** (1932), 362.
 8. HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, **122** (1913), 1037.
 9. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, **32** (1935), 116.
 10. CHLOPIN et POLESSITSKY. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, **172** (1928), 310.
 11. CHLOPIN et RATNER. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, n° 27 (1930), 723.
 12. POLESSITSKY. — *Z. Phys. Chem.*, **161** (1932), 325 ; **165** (1933), 173 ; **167** (1933), 394 ; **172** (1935), 300.
 13. WALKER et FIFFE. — *J. Chem. Soc.*, **83** (1903), 173.
 14. RATNER. — *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 789.
 15. POLESSITSKY. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **4** (1935) ; POLESSITSKY et TOLMASHEW. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **3** (1936), 319 ; POLESSITSKY et KARATAEWA. *Act. Phys. Chem. U. R. S. S.*, **8** (1938), 251 ; **8** (1938), 864.
 16. PANETH et THIEMANN. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **57** (1924), 1215.
 17. ERBACHER. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **63** (1930), 141.
 18. HAHN. — *Applied Radiochemistry Oxford Press* (1936).
 19. FOCK. — *Z. für Kristal*, **28** (1897), 350.
 20. MUTHMANN et KUNTZE. — *Z. für Kristal*, **23** (1894), 368.
 21. STORTENBECKER. — *Z. Phys. Chem.*, **16** (1895), 250.
 22. M. CURIE et TAKVORIAN. — *C. R.*, **198** (1934), 1688.
 23. FEIGL. — *Microchemie*, **2** (1924), 188.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Définition et mesure du coefficient de fractionnement.</i>	
I. Les cristaux mixtes ioniques	4
II. Recherches antérieures sur les sels de baryum radifères. Lois de répartition proposées	7
III. Définition du coefficient de fractionnement . .	14
IV. Conditions optima de mesure du coefficient. Cas du chlorate de baryum-radium	19
V. Remplacement du radium par ses isotopes dans la détermination du coefficient	26
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Les facteurs dont dépend le coefficient de fractionnement.</i>	
I. Influence de la concentration du microcomposant.	32
II. Influence de la température	35
III. Influence de la structure cristalline du sel mixte : cas des sels possédant plusieurs hydrates ; cas des sels stéréo-isomères	40
IV. Influence de la composition de la solution . .	49
TROISIÈME PARTIE. — <i>Le coefficient de fractionnement et la nature des sels syncristallisables.</i>	
I. Le coefficient de fractionnement d'après les courbes classiques de cristallisation mixte. Relation avec la solubilité des composants	58

II. Coefficient de fractionnement et parenté chimique dans une famille isomorphe. Comparaison du radium avec les métaux alcalinoterreux et le plomb	67
III. Etude du sulfate mixte triple de strontium-baryum-radium	75
IV. Application pratique de l'étude au traitement industriel du minerai de radium	81
CONCLUSIONS	85
BIBLIOGRAPHIE.	88

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Isomorphisme et structure cristalline.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 Mars 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C¹⁰ A LAVAL (FRANCE)

